THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Alain-Georges HEILBRUNN

Sujet : Etude de la polymérisation de l'indène et de l'α méthyl styrène par des systèmes amorceurs complexes.

Soutenue le 3 Juillet 1971, devant la Commission :

MM.	P. PASTOUR,	Recteur de l'Académie de NANCY	Président
	P. DUHAMEL,	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Examinateurs
Mle	M. DEVAUD,	Maître de Conférences à l'I.N.S.C.I.R.	
M.	E. MARECHAL,	Maître de Conférences à l'I.N.S.C.I.R.	Rapporteur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0002

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Alain-Georges HEILBRUNN

Sujet : Etude de la polymérisation de l'indène et de l'α méthyl styrène par des systèmes amorceurs complexes.

Soutenue le 3 Juillet 1971, devant la Commission :

MM.	P. PASTOUR,	Recteur de l'Académie de NANCY	Président
	P. DUHAMEL,	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Examinateurs
Mle	M. DEVAUD,	Maître de Conférences à l'I.N.S.C.I.R.	
M.	E. MARECHAL,	Maître de Conférences à l'I.N.S.C.I.R.	Rapporteur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur Roger Heim, Membre de l'Institut

A Monsieur le Recteur Paul Pastour

en témoignage de mon admiration et de ma gratitude.

A la mémoire de mes grands-pères

Gustave Heilbrunn

Joseph Camaret.

A mon Père.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen avec l'assentiment de Monsieur le Professeur Pastour, Recteur de l'Académie de Nancy, ancien directeur de l'I.N.S.C.I.R. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma très déférente gratitude pour avoir accepté de présider mon jury.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Duhamel et à Mademoiselle Devaud, Maître de Conférence, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire partie de mon jury ; ainsi qu'à Monsieur Darrigo, Directeur de l'I.N.S.C.I.R. qui m'a autorisé à poursuivre mes travaux dans l'établissement qu'il dirige.

Monsieur Maréchal, Maître de Conférence, m'a conseillé et guidé dans ces recherches. Sa patience à mon égard a été sans limite . Je tiens à l'assurer de ma plus vive reconnaissance.

Les conseils dont m'a fait profiter Monsieur Cheradame, maître assistant à la Faculté des Sciences de Paris ; l'aide que m'ont apportée Madame Salaün pour les études de spectrographie de résonance magnétique nucléaire, Monsieur Arsène pour les études de spectrographie infra rouge, Monsieur Auvray pour l'étude de diffraction de rayons X, Monsieur Bourguignon pour la synthèse de certains monomères, m'ont été très précieux. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

Je n'aurai garde d'omettre dans cette page ce que je dois à mes camarades de paillasse. Plus encore que des remerciements, qu'ils trouvent ici le témoignage du souvenir que je garderai de ces quelques années passées avec eux.

Sommaire

Introduction 1

1ère Partie

Synthèse des monomères A-1

Préparation de l'indène A-2
Préparation du diméthyl-1,1 indène A-4
Préparation du diméthyl-1,1 indane A-5
Préparation du diméthyl-2,3 indène A-6
Préparation du diméthyl-1,2 indane cis A-8
Préparation du diméthyl-1,2 indénol-1 ..... A-8
Préparation du pentaméthyl-3,4,5,6,7 indène A-9
Bibliographie A-12

2ème Partie

Polymérisation de l'indène et de l'α méthyl styrène B-1

Chapitre I - Généralités sur les amorceurs de Ziegler-Natta B-2

Chapitre II - Etude de l'influence de différents facteurs sur la polymérisation par des amorceurs de Z-N B-6

Chapitre III - Polymérisation de l'α méthyl styrène par des systèmes d'amorceurs de Z-N B-11

Chapitre IV - Polymérisation de l'α méthyl styrène par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ B-23

Chapitre V - Polymérisation de l'indène par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ B-36

Chapitre VI - Polymérisation de l'indène par des amorceurs de Z-N B-42

Bibliographie B-55

3ème Partie

Etude des polymères obtenus C-1

Chapitre I - Etude par résonance magnétique nucléaire C-4

Chapitre II - Etude par spectroscopie infra rouge C-16

Chapitre III - Etude par diffraction de rayons X C-21

Chapitre IV - Etude par chromatographie sur gel perméable .. C-24

Chapitre V - Etude liée à des phénomènes thermogravimétriques C-32

Bibliographie C-35

4ème Partie

Etude de la polymérisation de l'indène par des systèmes d'amorceurs contenant du chlorure de t-butyle D-1

Chapitre I - Résultats D-2

Chapitre II - Mise en évidence de la paire d'ions $(CH_3)_3C^+$ Al R_3 Cl^- D-8

Chapitre III - Interprétation D-13

Bibliographie D-15

5ème Partie

Etude de la polymérisation cationique du diméthyl-1,1 indène et du diméthyl-2,3 indène E-1

Bibliographie E-18

6ème Partie

Rapports de réactivité indène-styrène F-1

Bibliographie F-4

7ème Partie

Partie expérimentale

Chapitre I - Synthèse des monomères G-2

Chapitre II - Polymérisation G-9

Bibliographie G-12

Conclusion 1

Introduction

Les travaux de Sigwalt sur la polymérisation de l'indène ont montré que ce monomère polymérise bien cationiquement s'il est convenablement purifié. Par contre, il se polymérise mal anioniquement, les deux protons en1étant suffisamment acides pour inhiber la polymérisation. Les résultats obtenus par amorçage radicalaire sont très médiocres. Les systèmes d'amorceurs mis au point par Ziegler puis par Natta ont été l'objet depuis quelques années d'un développement considérable. L'étude de la polymérisation de l'indène par ces amorceurs complexes présente un double intérêt :

a) déterminer dans quelle mesure ces amorceurs peuvent amorcer la polymérisation d'un monomère tel que l'indène qui ne polymérise bien que cationiquement, alors qu'ils sont utilisés le plus souvent pour des monomères se polymérisant anioniquement ou radicalairement. Et, si la réponse est affirmative, déterminer dans quelle mesure on peut dire que le mécanisme est de type cationique.

b) essayer d'obtenir avec ces amorceurs des polymères ayant des propriétés particulières c'est-à-dire composés de chaînes stéréorégulières et pouvant, après des traitements appropriés, devenir partiellement ou totalement cristallins.

L'étude bibliographique que nous avons faite sur les systèmes de Ziegler-Natta montre la très grande diversité des amorceurs et des modes opératoires couverts par cette appellation. Le grand nombre de facteurs qui peuvent modifier les résultats de la polymérisation d'un monomère à l'aide de ces systèmes d'amorceurs nous a obligés à faire un choix. Après plusieurs essais préliminaires, nous avons choisi d'effectuer la presque totalité des polymérisations dans le même solvant (chlorure de méthylène) et à la même température (-65°C). Ces conditions étant les plus utilisées dans les travaux antérieurs relatifs à la polymérisation cationique de l'indène, les comparaisons en seront facilitées.

L'étude de ces amorceurs et de leur utilisation est au premier abord très déroutante. De plus, la difficulté d'obtenir de grandes quantités d'indène de pureté très élevée et constante, la difficile conservation de ce monomère et la mauvaise reproductibilité des résultats (souvent signalée dans la bibliographie) nous ont conduits à mener parallèlement à notre étude sur l'indène une étude sur un autre monomère se polymérisant bien cationiquement, plus facile à purifier et à conserver et ayant déjà fait l'objet d'études de polymérisation par des amorceurs du même type. L'α méthyl styrène répond à ces conditions. Nous avons en conséquence décidé d'expérimenter avec ce monomère les amorceurs et les conditions de polymérisation choisis pour l'indène.

Parallèlement à cette étude de polymérisation, nous allons nous attacher à étudier, avec les méthodes dont nous disposons, la stéréorégularité et la cristallinité des polymères obtenus. Le dichroïsme infra rouge et la diffraction de rayons X sont les seules techniques susceptibles de donner une idée précise respectivement de l'orientation et de la cristallinité des chaînes de polymère. La résonance magnétique nucléaire s'avère être la méthode la plus efficace pour étudier la stéréorégularité des chaînes de polymère. Malheureusement, et pour des raisons qui restent à élucider, le spectre de résonance magnétique nucléaire du polyindène est inexploitable.

Nous avons en conséquence cherché à synthétiser puis à polymériser à l'aide des systèmes d'amorceurs utilisés un dérivé de l'indène dont le polymère soit susceptible de se prêter à une étude en résonance magnétique nucléaire. Nous nous sommes adressés au diméthyl-1,1 indène dont le spectre est particulièrement simple et dont les deux groupements méthyles en α de la double liaison devraient être stéréosensibles. Le peu d'aptitude de ce monomère à s'homopolymériser ne nous a pas permis de conclure. Nous avons cependant grâce à cette étude pu étudier son comportement en présence d'un amorceur cationique.

P R E M I E R E P A R T I E

SYNTHESE DES MONOMERES

A - Introduction

L'indène commercial, provenant de la distillation de goudrons de houille est un produit très impur. Il contient notamment des quantités notables de coumarone et d'indane. Ces produits ne sont pas séparables de l'indène par les méthodes classiques de purification, et Sigwalt (1) a montré que ces impuretés étaient en partie à l'origine des échecs de Whitby et Katz (2) et de Staudinger et Coll. (3) pour l'obtention de polymères de haut poids moléculaire.

La méthode de purification de l'indène mise au point par Sigwalt (4) puis par Maréchal (5) consiste à préparer puis hydrolyser l'indényl sodium, insoluble dans l'heptane bouillant et qui, par des lavages répétés par ce solvant, peut être débarrassé de la plupart de ses impuretés, la coumarone en particulier. Bien que très utilisée, cette méthode présente plusieurs inconvénients :

- la qualité de l'indène commercial oblige souvent à faire deux sodations successives avant d'obtenir un produit d'indice n_d^{25} compris entre 1,5738 et 1,5740. On conçoit que dans ces conditions, le rendement global soit très médiocre.

- les dangers encourus par la manipulation de trop grandes quantités d'amidure de sodium limitent les quantités sur lesquelles il est possible de travailler.

Notre but étant d'obtenir de grandes quantités d'un indène de qualité aussi constante que possible, il s'est avéré plus économique et plus sûr de le synthétiser. Les quantités que nous avons utilisées (près de 2 kg) et l'intérêt que représente l'indanone-1 dans de nombreuses autres synthèses nous ont conduits à monter une installation semi-industrielle dans le laboratoire de demi-grand de l'I.N.S.C.I.R.

Nous avons par ailleurs repris les synthèses :

du diméthyl-1,1 indène
du diméthyl-1,1 indane
du diméthyl-2,3 indène
du diméthyl-1,2 indane cis

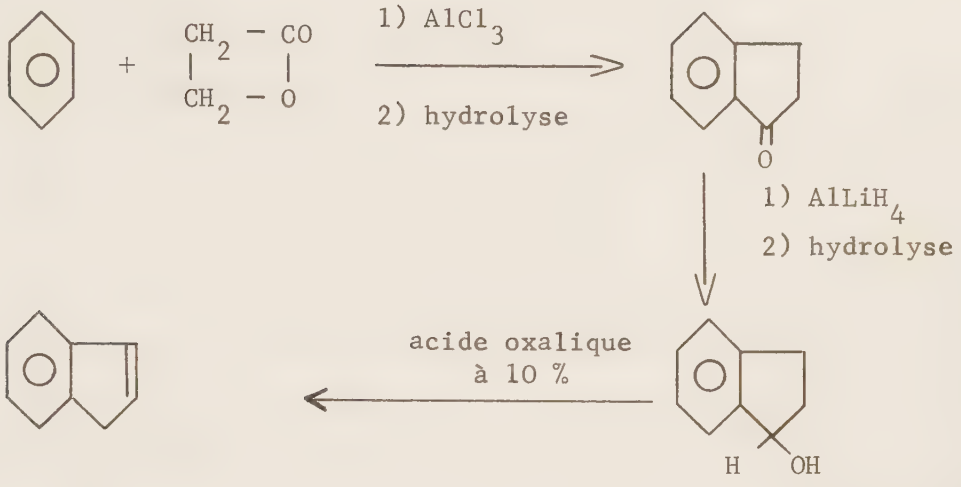
et avons isolé pour la première fois

le penta méthyl-3,4,5,6,7 indène.

B - Synthèse de l'indène

Bien qu'il ne semble pas que cette synthèse ait déjà été réalisée, chaque étape en est bien connue, tous les produits intermédiaires ayant été maintes fois utilisés et décrits.

Le principe de la préparation est donné par les réactions suivantes :



B - 1 Synthèse de l'indanone-1

A la méthode d'Amagat (6) qui passe par le chlorure de l'acide hydrocinnamique, nous avons préféré la méthode décrite par Kenneth (7) et qui consiste à traiter au reflux pendant 18 heures une solution de β propiolactone dans le benzène sur le chlorure d'aluminium. Les détails expérimentaux et les caractéristiques du produit ont été donnés par Maréchal (16).

B - 2 Synthèse de l'indanol-1

Nous avons opéré par la méthode de Nystrom et Brown (17) qui consiste à hydrogéner de l'indanone-1 par l'hydrure d'aluminium lithium dans l'éther anhydre.

B - 3 Synthèse de l'indène

Nous avons déshydraté l'indanol-1 en le traitant au reflux pendant une heure par une solution aqueuse à 10 % d'acide oxalique. L'indanol ne doit être introduit que lorsque la solution est à ébullition afin de limiter la formation de diindanyl éther. L'indène en solution dans l'éther est, après séchage sur sulfate de sodium, distillé trois fois dont une à pression normale. On ne conserve que les fractions d'indice n_d^{25} compris entre 1,5738 et 1,5740.

Pour certaines opérations, la présence de traces d'alcool a nécessité le passage sur sodium pendant une nuit, en solution dans l'éther.

Nous avons ainsi obtenu de façon très reproductible un indène d'indice

$$n_d^{25} = 1,5738$$

chromatographiquement pur à 99,7 % et qui contenait environ 0,1 % de solvant (probablement de l'éther) et 0,2 % d'impuretés plus lourdes que l'indène mais non identifiées.

Le meilleur critère de pureté de l'indène étant la viscosité du polymère obtenu par polymérisation cationique, 1 g de chaque lot obtenu a été polymérisé dans les conditions suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène

Amorceur : $TiCl_4$

$[A] = 0,02\ M.l^{-1}$

$[M] = 0,4\ M.l^{-1}$

$\theta = -65°C$

nous avons alors obtenu régulièrement une viscosité intrinsèque

$[\eta] = 1,26 \quad 100\ ml/g$

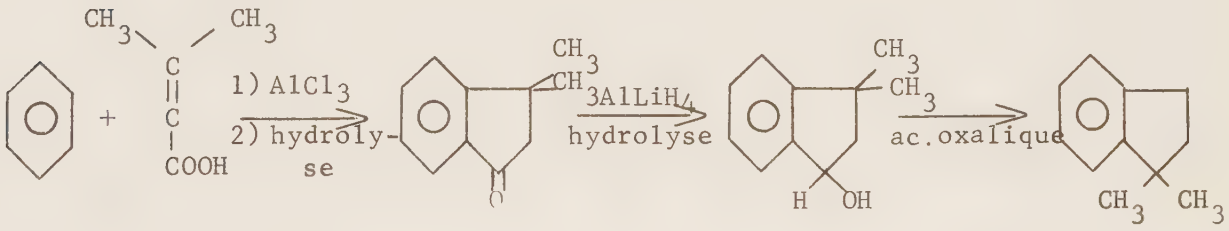
à 25°C dans le benzène.

L'indène ainsi obtenu est conservé sous argon dans un congélateur à -30°C. Mais même dans ces conditions, il ne se conserve pas plus de quelques semaines. Aussi avant chaque utilisation, son indice a été contrôlé et lorsqu'il ne donnait pas satisfaction, l'indène était redistillé.

C - Synthèse du diméthyl-1,1 indène

Ce monomère a été synthétisé pour la première fois par Bosch en 1964 (8). Nous avons pour notre part repris la méthode mise au point par Belliard (9).

Le principe de la préparation est donné par les réactions suivantes :



C - 1 Synthèse de la diméthyl-3,3 indanone-1

Nous avons condensé l'acide méthylcrotonique sur le benzène au reflux pendant 6 heures en présence de chlorure d'aluminium. En opérant à chaud, nous obtenons en une même opération la fixation de la chaîne sur le noyau benzénique et sa cyclisation.

- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* a les caractéristiques suivantes :
1 pic à 1,4 ppm correspondant aux protons des groupements méthyles,
1 pic à 2,55 ppm correspondant aux protons du CH_2 du cycle pentagonal,
de 7,3 à 7,8 ppm un massif correspondant aux protons du cycle benzénique.

- *sur le spectre infra rouge* on relève notamment un pic dû au V (C = O) à 1715 cm^{-1} avec son harmonique première à 3410 cm^{-1} un doublet à 1365 et 1385 cm^{-1} caractéristique de deux groupements méthyles géminés.

C - II *Synthèse du diméthyl-3,3 indanol-1*

Il est obtenu par réduction à l'hydrure d'aluminium lithium de la diméthyl-3,3 indanone-1.

- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* fait apparaître :
2 pics à 1,2 et 1,4 ppm correspondant aux protons des groupements méthyles,
2 quadruplets centrés à 2,1 ppm correspondant aux protons du CH_2 du cycle pentagonal,
1 pic à 3,9 ppm dans les conditions d'enregistrement correspondant au proton du groupement OH,
1 triplet centré à 5,25 ppm correspondant au proton en 1 couplé avec le CH_2,
1 massif complexe centré à 7,25 ppm correspondant aux protons du noyau benzénique.

- *le spectre infra rouge* fait apparaître notamment un pic large à 3300 cm^{-1} caractéristique du OH lié ainsi qu'un pic à 1055 cm^{-1}, la disparition complète du V (C = O) à 1715 cm^{-1},
les pics à 1365 et 1385 cm^{-1} des groupements méthyles géminés subsistent.

C - III *Synthèse du diméthyl-1,1 indène*

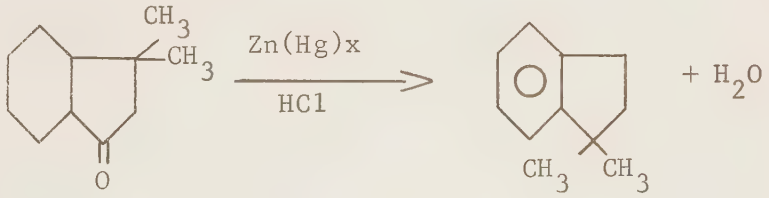
Il est obtenu en déshydratant le diméthyl 3,3 indanol-1 par une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 %.

- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* fait apparaître
1 pic à 1,25 ppm correspondant aux protons des groupements méthyles,
1 quadruplet centré à 7,2 ppm correspondant aux protons en 2 et 3,
1 massif centré à 7,2 ppm correspondant aux protons du noyau benzénique.

- *sur le spectre infra rouge* on relève à 1660 cm^{-1} le pic caractéristique de la vibration V (C = C) et la disparition totale de la bande à 3300 cm^{-1} caractéristique de la fonction alcool.

D - Synthèse du diméthyl-1,1 indane

Nous avons réalisé une réduction de Clemmensen sur la diméthyl -3,3 indanone-1 précédemment préparée.



- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* se compose de :
1 pic unique à 1,25 ppm correspondant aux protons des deux groupements méthyles,
2 triplets centrés à 1,9 et 2,9 ppm correspondant aux protons en 2 et 3,
1 pic unique à 7,15 ppm correspondant aux protons aromatiques.

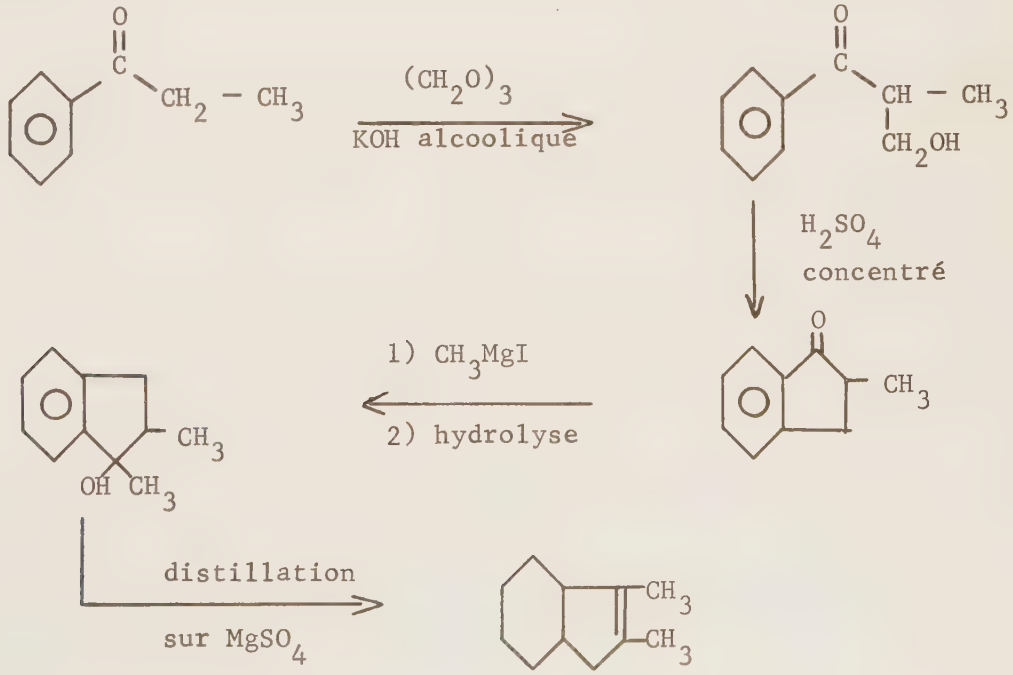
- *le spectre infra rouge* fait apparaître notamment la disparition du V (C = C) à 1660 cm^{-1}.

Il peut paraître étonnant de trouver le même déplacement chimique pour les protons des groupements méthyles du diméthyl-1,1 indène et du diméthyl-1,1 indane. Une double liaison crée en effet un cône de déblindage de part et d'autre de son plan et un cône de blindage de part et d'autre de son axe. Aussi faut-il sans doute admettre que dans le diméthyl-1,1 indène, les groupements méthyles se trouvent à la jonction de ces deux cônes, c'est-à-dire que la double liaison ne provoque sur leurs protons aucun déplacement chimique. Il devient alors concevable que l'hydrogénation de cette double liaison ne modifie pas le déplacement chimique des protons méthyles.

E - Préparation du diméthyl-2,3 indène

Ce composé avait déjà été isolé par Plattner et Wyss (10) par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la méthyl-2 indanone-1. Nous avons utilisé la même réaction. Nous avons choisi pour synthétiser la méthyl-2 indanone-1 la méthode de Colonge et Weinstein (11).

Le principe de la préparation est donné par les réactions suivantes :



E - 1 Synthèse du phényl-3 one-3 méthyl-2 propanol-1

Nous l'avons préparé par action de polyoxyméthylène sur un excès de propiophénone en présence de potasse alcoolique.

- *sur le spectre de résonance magnétique nucléaire*, on relève :
un massif de 1,1 à 1,3 ppm correspondant aux protons du groupement méthyle,
un pic à 3,4 ppm dans les conditions d'enregistrement correspondant au proton du OH,
un massif de 3,3 à 4,1 ppm correspondant aux protons du $CH - CH_2$,
un massif dédoublé de 7,2 à 8,1 ppm correspondant aux protons du noyau benzénique.

- *sur le spectre infra rouge*, les pics suivants ont été identifiés :
un massif centré à 3450 cm^{-1} caractéristique d'un groupement OH,
un pic à 1680 cm^{-1} caractéristique de ν (C = O) et son harmonique première à 3360 cm^{-1}.

E - 2 Synthèse de la méthyl-2 indanone-1

On l'obtient par déshydratation de l'alcool précédent dans l'acide sulfurique concentré.

- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* fait apparaître :
2 pics à 1,2 et 1,35 ppm correspondant aux protons du groupement méthyle,
1 massif complexe entre 2,35 et 3,7 ppm correspondant aux trois protons du $CH - CH_2$,
1 massif complexe entre 7,25 et 7,85 ppm correspondant aux protons aromatiques.

- *sur le spectre infra rouge* on remarque notamment la disparition du massif centré à 3450 cm^{-1}
et du pic à 1680 cm^{-1} : ν (C = O),
l'apparition d'un pic à 1710 cm^{-1} : ν (C = O) et son harmonique première à 3420 cm^{-1}.

E - 3 Synthèse du diméthyl-1,2 indanol-1

On obtient ce produit par condensation de l'iodure de méthylmagnésium avec l'indanone précédente.

- *le spectre infra rouge* fait notamment apparaître un massif centré à 3400 cm^{-1} caractéristique d'un groupement OH,
la disparition du pic à 1710 cm^{-1} : ν (C = O),
un pic à 1640 cm^{-1} ν (C = C) qui indique que la déshydratation est déjà entamée. La microanalyse confirme ce dernier point. Le chromatogramme ne donne qu'un seul pic, celui du carbure, l'alcool se déshydratant dans la colonne.

E - 4 Synthèse du diméthyl-2,3 indène

Quoique, au cours de la condensation de l'indanone précédente sur l'iodure de méthyl magnésium, on ait observé un début de déshydratation de l'alcool formé , et bien qu'il s'agisse d'un alcool tertiaire, il s'est avéré difficile de rendre cette réaction quantitative. Nous avons rencontré les mêmes difficultés que Maréchal lors de la déshydratation du méthyl-2 indanol-2 en méthyl-2 indène. Nous avons choisi de distiller notre alcool à pression normale en présence de sulfate de magnésium anhydre.

- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* se compose de :
1 pic unique à 2,0 ppm correspondant aux protons des groupements méthyles,
1 pic à 3,1 ppm correspondant aux protons du CH_2,
un massif entre 6,9 et 7,4 ppm correspondant aux protons aromatiques.

- *le spectre infra rouge* montre notamment :
à 1640 cm^{-1} le pic V (C = C) de la liaison indénique et la disparition du massif dû à la fonction OH et qui était centré à 3400 cm^{-1}.

F - Synthèse du diméthyl-1,2 indane cis

Nous avons repris la synthèse utilisée par Plattner et Wyss (10) et qui consiste à hydrogéner le diméthyl-2,3 indène en solution dans l'heptane par de l'hydrogène gazeux, en présence de charbon palladié.

- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* sera étudié en détail dans un chapitre ultérieur.

- *le spectre infra rouge* montre notamment la disparition du V (C = C) à 1640 cm^{-1}.

G - Synthèse du diméthyl-1,2 indénol-1

Nous avons obtenu ce corps par action du sodium dans l'ammoniac sur le diméthyl-2,3 indène puis hydrolyse.

- *sur le spectre infra rouge* on voit notamment le massif centré à 3400 cm^{-1} caractéristique d'une fonction alcool.

- *le spectre de résonance magnétique nucléaire* se compose de :
1 pic unique à 1,4 ppm correspondant aux protons du groupement méthyle en 3,
1 pic unique à 1,8 ppm dans les conditions d'enregistrement correspondant au proton de la fonction OH,
1 doublet à 1,9 ppm correspondant aux protons du groupement méthyle en 2 couplés avec le proton en 3,
1 quadruplet centré à 6,1 ppm correspondant au proton en 3 couplé avec les protons du groupement méthyle en 2,
1 massif complexe de 7 à 7,5 ppm correspondant aux protons aromatiques.

Nous avons obtenu ce corps en voulant hydrogéner en cis le diméthyl-2,3 indène par le sodium dans l'ammoniac liquide. Le résultat obtenu peut s'expliquer partiellement par une métallation sur le sommet 1 suivi d'un basculement de la double liaison. Ce basculement de la double liaison peut être considéré comme une transposition allylique classique. Une telle transposition a déjà été observée par Maréchal (16), lorsqu'il a essayé de synthétiser des méthylindènes à partir d'indényl-sodium ; par Weidler (18) qui a étudié la tautomérie du méthyl-1 indène en méthyl-3 indène. Belliard (9) en préparant du dideutério-1,1 indène par deutériolyse du deutério-1 indényl magnésium a obtenu un mélange de dideutério-1,1 indène et de dideutério-1,3 indène. Notons que nous obtenons ici non pas un mélange mais une tautomérie complète ce qui peut s'expliquer par le milieu très basique dans lequel nous travaillons. Weidler (19) a d'ailleurs obtenu du méthyl-3 indène pur à partir de 1'indényl sodium en opérant en milieu basique.

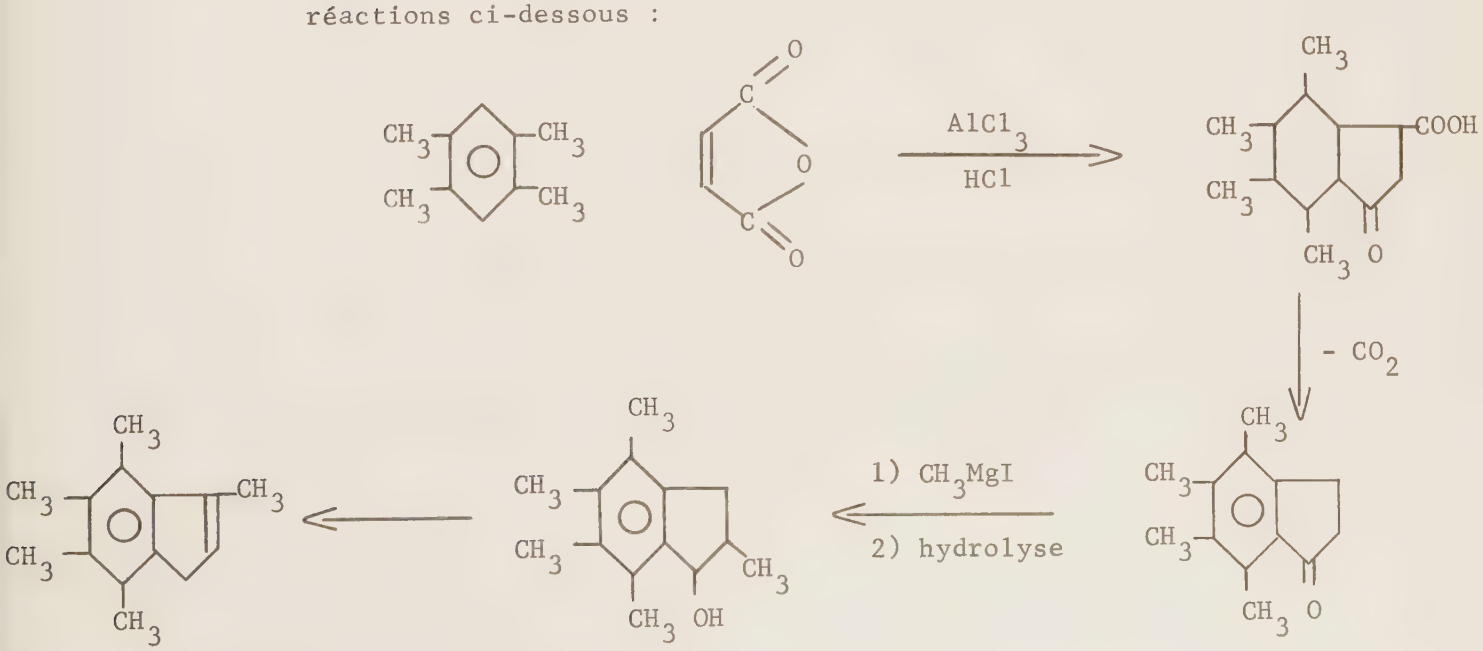
H - Synthèse du pentaméthyl-3,4,5,6,7 indène

Nous n'avons rencontré dans la littérature aucune référence relative à ce composé.

Nous l'avons obtenu par condensation de l'iodure de méthyl magnésium avec la tétraméthyl-4,5,6,7 indanone et déshydratation de l'indanol obtenu.

Pour synthétiser la tétraméthyl-4,5,6,7 indanone, nous avons utilisé la méthode mise au point par Evrard (15) et qui consiste à faire agir l'anhydride maléïque sur le dimère. Cette technique donne en effet de meilleurs résultats que la méthode d'Aitken & Coll. (13) qui consiste à cycliser l'acide β-duryl propionique dans le fluorure d'hydrogène liquide ; ou que la méthode de Lustig (14).

Le principe de la préparation est donné par la suite de réactions ci-dessous :



H - 1 *Synthèse de l'acide tétraméthyl-4,5,6,7 indanone-1 carboxylique-3*

Nous l'avons préparé directement par action du durène sur l'anhydride maléïque en présence d'une quantité de chlorure d'aluminium double de la quantité théorique, en suspension dans le chlorure de méthylène et en atmosphère de chlorure d'hydrogène.

- *Le spectre de résonance magnétique nucléaire* se compose de :
3 pics à 2,2 ; 2,3 ; 2,6 ppm correspondant aux protons des groupements méthyles,
1 triplet centré à 2,9 ppm correspondant aux protons du groupement méthylène,
1 triplet à 4,2 ppm correspondant au proton tertiaire en 3,
1 pic à 9,1 ppm dans les conditions d'enregistrement correspondant au proton de la fonction OH,

- *Le spectre infra rouge* fait apparaître notamment :
le pic V (C = O) à 1690 cm^{-1},
le massif carbonyle de 2600 à 3500 cm^{-1}.

H - 2 *Préparation de la tétraméthyl-4,5,6,7 indanone-1*

Nous avons décarboxylé l'acide précédent par simple chauffage à 220°C sous atmosphère inerte pendant 30 minutes. Un sublimateur n'a pu être utilisé, l'acide se sublimant avant l'indanone malgré la grande différence des températures de fusion.

- *Le spectre de résonance magnétique nucléaire* comporte :
3 pics à 2,2 ; 2,3 ; 2,6 ppm respectivement, correspondant aux protons des groupements méthyles,
un massif complexe de 2,4 à 3,1 ppm correspondant aux protons des deux groupements méthylène.

- *Le spectre infra rouge* fait apparaître notamment le pic à 1690 cm^{-1} V (C = O),
la disparition du massif carboxylique entre 2600 et 3500 cm^{-1}.

H - 3 *Préparation du pentaméthyl-1,4,5,6,7 indanol-1*

Nous avons condensé l'iodure de méthyl magnésium sur l'indanone précédente pendant 24 heures au reflux de l'éther. Nous avons obtenu dans tous les cas un mélange d'alcool et de carbure.

- *Le spectre infra rouge* fait apparaître notamment
le massif centré à 3450 cm^{-1} caractéristique d'une fonction alcool,
l'apparition à 1610 cm^{-1} d'un pic correspondant au V (C = C) indénique.

H - 4 *Synthèse du pentaméthyl-3,4,5,6,7 indène*

Nous avons déshydraté l'alcool précédent en le traitant au reflux par une solution aqueuse à 10 % d'acide oxalique durant 2 heures.

- *Sur le spectre infra rouge* on remarque notamment :
le pic situé à 1610 cm^{-1} et dû au V (C = C) indénique,
et la disparition du pic large centré à 3450 cm^{-1} caractéristique de la fonction alcool.

- *Le spectre de résonance magnétique nucléaire* contient :
1 massif centré à 6,1 ppm correspondant au proton en 2 couplé avec le CH_2 et le CH_3 du sommet 3,
1 massif centré à 3,1 ppm correspondant au groupement CH_2 en 1 couplé avec le proton en 2,
1 pic à 2,5 ppm correspondant au groupe méthyle en 7,
1 pic large à 2,25 ppm correspondant aux groupes méthyles en 3,4,5 et 6.

Ce spectre présente de grandes analogies avec le spectre du méthyl-3 indène et du tétraméthyl-4,5,6,7 indène. Notamment dans le spectre de ce dernier carbure, on remarque que le groupement méthyle en 7 donne un pic ayant un déplacement différent de celui dû aux trois autres groupes méthyles.

Bibliographie

Synthèses

1 P. Sigwalt, J. Pol. Sci., (1961), 52, 15.

2 Whitby et Katz, J. Am. Chem. Soc., (1928), 50, 1160

3 H. Staudinger, Ashdown, Bounner, Bruson et Wehrli, Helv. Chim. Acta, (1929), 12, 934.

4 L.Brouche, P. Sigwalt, C.R. Acad. Paris, (1962), 255, 680

5 E. Maréchal, J.J. Basselier, P. Sigwalt, Bull. Soc. Chim., France, (1966), 1071.

6 P. Amagat, Bull. Soc. Chim. France, (1940), 41, 1927

7 L. Kenneth, J.R. Rinheart et D. Hyustafsen, J. of Organic Chemistry, (1960), 25, 1836.

8 A. Bosch, R.K. Braun, Can. J. Chem., 42, 1718.

9 E. Maréchal, P. Belliard, Travaux non publiés.

10 P.A. Plattner et J. Wyss, Helv. Chim. Acta, (1947), 30, 1320.

11 Colonge et Weinstein, Bull. Soc. Chim. France, (1952), 462.

12 A. Dox et L. Yoder, J. Am. Chem. Soc., (1922), 44, 1141.

13 R.R. Aitken, G.M. Badger, J.W. Cook, J. Chem. Soc., (1950), 331.

14 E. Lustig, E.P. Ragelis, J. Org. Chem., (1967), 32, 1398.

15 P. Evrard, Thèse de Doctorat, Rouen, (1968).

16 E. Maréchal, Thèse de Doctorat, Paris, (1965).

17 Nystrom et Brown, J. Am. Chem. Soc., (1947), 60, 1197.

18 A.M. Weidler, G. Bergson, Acta Chem. Scand., (1963), 17, 862.

19 A.M. Weidler, Acta Chem. Scand., (1963), 17, 2724.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA POLYMERISATION DE L'INDENE & DE L'α METHYL STYRENE PAR DES AMORCEURS DE ZIEGLER-NATTA

Notations

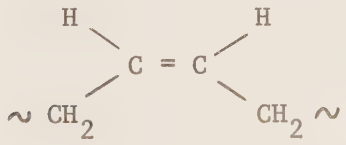
θ_1	Température du vieillissement	°C
t_1	Durée du vieillissement	mn
θ_2	Température de polymérisation	°C
t_2	Durée de polymérisation	mn
V_1	Volume de la solution lors du vieillissement	ml
V_2	Volume de la solution lors de la polymérisation	ml
$[A]$	Concentration en amorceur au moment de la polymérisation	$M.l^{-1}$
$[M]$	Concentration en monomère	$M.l^{-1}$
R	Rendement en polymère précipité par le méthanol	%
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque à 25°C dans le toluène	100 ml/g
M_t	Métal de transition	

Chapitre I

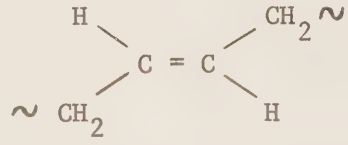
Généralités sur les amorceurs de Ziegler-Natta

Les travaux de Ziegler qui aboutissent en 1955 (1) à la polymérisation de l'éthylène par le triéthylaluminium sont à l'origine d'une somme considérable d'expériences menées par de très nombreuses équipes dont celle du professeur Natta. Ils ont permis à ce jour d'obtenir des polymères à partir des monomères les plus divers. En outre, et cela constitue peut-être leur avantage essentiel, les polymères ainsi obtenus sont stéréoréguliers et peuvent parfois être obtenus sous forme cristalline ce qui leur confère des propriétés optiques et mécaniques particulières.

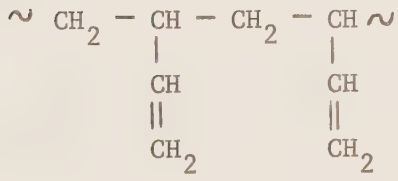
Il est également possible à l'aide de ces amorceurs d'obtenir sélectivement une polymérisation d'un type particulier. Ainsi, le butadiène peut-être polymérisé presque exclusivement en poly cis-1,4 ou poly trans-1,4 butène ; mais aussi en poly isobutène-1,2 exclusivement isotactique ou exclusivement syndiotactique.



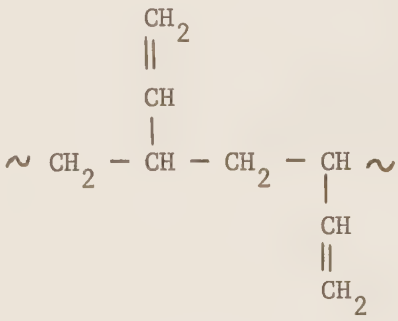
poly cis-1,4 butène



poly trans-1,4 butène



poly (iso butène-1,2) isotactique



poly (iso butène-1,2) syndiotactique

La versatilité de ces amorceurs ne se limite pas à la structure des polymères obtenus : on ne peut plus dénombrer les différents types d'amorceurs utilisés, les différences d'état physique qui en résultent et le grand nombre de cinétiques observées.

En guise de définition, on admet que les amorceurs de Ziegler Natta sont formés par la combinaison en atmosphère inerte d'un alkyl ou hydrure métallique des groupes I, II, III, avec un sel d'un métal de transition des groupes IV à VIII.

La brièveté de cette définition suffit à montrer le vaste domaine que recouvre cette appellation. Aussi, et bien que toutes les combinaisons suggérées par la définition précédente n'aient pas donné à ce jour des résultats positifs, une étude de ces amorceurs, même succinte, est totalement exclue.

Nous nous bornerons à situer, à l'aide de quelques généralités, le cadre dans lequel évoluent ces amorceurs et les polymérisations qu'ils engendrent.

Nous évoquerons un peu plus en détail quelques facteurs ayant une influence sur la polymérisation à l'aide des amorceurs que nous avons utilisés.

Puisqu'il s'agit de polymériser, l'élément essentiel est la forme active : celle qui permettra la croissance de la chaîne. C'est sa nature qui justifie la première et plus importante dichotomie : on distinguera les amorceurs hétérogènes des amorceurs homogènes (même si dans bien des cas on ne sait auquel des deux on a à faire).

Un amorceur hétérogène est obtenu soit par action d'un organoaluminique sur un halogénure métallique insoluble tel $TiCl_3$; soit par action d'un alcoyl aluminium sur un halogénure métallique qui, réduit, donnera un halogénure du même métal mais insoluble. $TiCl_4$ par exemple donnera bien souvent du $TiCl_3$ insoluble et cristallin par action d'un alcoyl aluminium.

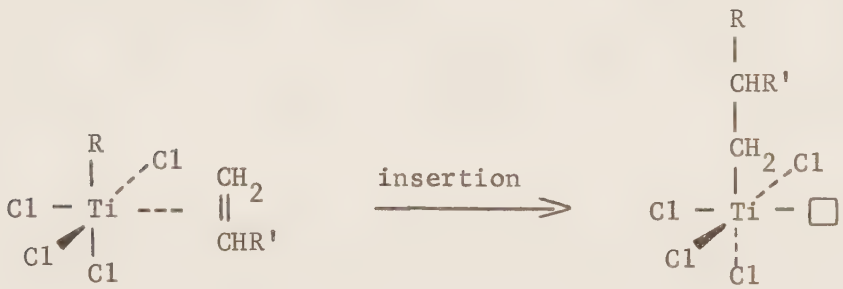
Il a été montré, notamment par Natta, que la structure cristalline du précipité était déterminante ainsi d'ailleurs que la taille et la forme des cristaux. Des quatre formes de $TiCl_3$: α, β, γ, δ toutes n'ont pas la même activité.

Lorsque $TiCl_3$ est obtenu par réaction de $TiCl_4$, la présence d'atomes d'aluminium remplaçant des atomes de titane a été mise en évidence sans que l'on ait pu dire s'ils intervenaient ou non dans la polymérisation. De plus, des radicaux alcoyl peuvent prendre la place de certains chlores.

La nature même du centre actif est encore très controversée. Nous ne retiendrons qu'une forme qui recueille actuellement une grande majorité de suffrages. Elle est proposée notamment par J. Boor (2).

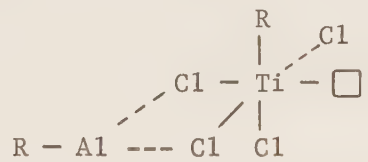
Nous ne représentons qu'un atome de titane placé dans un cristal.

où □ représente une position de coordination vide qui va pouvoir se complexer avec une molécule de monomère :



La polymérisation se fait par complexation d'un motif monomère qui va venir s'insérer dans une liaison Ti — R, c'est-à-dire une liaison carbone — Métal de transition.

Cette liaison peut être stabilisée soit par l'énergie interne du cristal soit par l'intervention d'un alcoyl aluminium, la forme active devant alors s'écrire :



Begley et Penella (3) ont montré par des calculs d'orbitales moléculaires, que la forme R—$TiCl_4$ dans un cristal de $TiCl_3$ avait un potentiel de décomposition de 1,07 V ce qui lui confère sa stabilité. La complexation de l'atome de titane avec un motif monomère rend cette liaison labile ce qui permet l'insertion.

Remarquons que, du fait de ce mécanisme, chaque chaîne de polymère commencera par un radical R provenant de l'alcoylaluminium, ce qui a été observé à plusieurs reprises en utilisant des isotopes ^{13}C.

Signalons enfin que pour ces amorceurs hétérogènes, la solution ne joue pas simplement le rôle de réserve de monomère. Ainsi les travaux de Kollar & Coll. (4) ont montré que lorsqu'un amorceur hétérogène est lavé dans le même solvant que celui utilisé pour le préparer, il perd le plus souvent son activité et toujours sa stéréorégularité. Lorsqu'il est de nouveau mis en contact avec la solution initiale, il retrouve son activité et sa stéréorégularité initiales.

Les amorceurs hétérogènes donnent le plus souvent des polymères isotactiques. En effet, de par la valeur des centres actifs que nous avons évoquée, on comprend que le monomère, pour s'insérer dans la liaison carbone — métal de transition, sous l'influence de forces électriques et de l'encombrement stérique, se présentera toujours de la même façon.

Lorsque l'amorceur est homogène, le mécanisme de la polymérisation peut être soit le même que celui décrit précédemment, soit un mécanisme ionique.

Citons pour le premier cas l'activité maintes fois montrée en polymérisation de Cp_2TiCl_2 où Cp représente un cycle cyclopentadiényle.

Lorsque le mécanisme est supposé être un mécanisme ionique, ce n'est pas le mécanisme ionique classique. Cette différence de nature, Higashimura & Coll. (5) l'attribuent à l'influence du contre ion. Dans un mécanisme ionique pur, il n'intervient pas, l'extrémité active étant libre dans la solution ; si son influence devient déterminante, on dira que l'on est en présence d'une polymérisation ionique de coordination.

Kennedy (6) a été jusqu'à dire qu'il y a une évolution continue entre les polymérisations anioniques pures et cationiques pures, chaque amorceur se situant dans cette échelle en fonction de la force de son contre ion. Ainsi, il n'a pas été possible de dire avec certitude si le mécanisme de la polymérisation du butadiène par des amorceurs du type Ziegler-Natta homogène est cationique ou anionique. Il semble qu'il soit l'un ou l'autre selon la nature de l'alcoylaluminium utilisé.

Si l'influence du contre ion est faible, aucune force n'oriente le monomère lorsqu'il vient se fixer à l'extrémité de la chaîne en cours de croissance. Aussi le polymère obtenu a-t-il de fortes chances d'être atactique. Si au contraire le contre ion exerce sur le nouveau motif monomère des forces électriques et stériques, le polymère pourra avoir une bonne tacticité. Les polymères obtenus par des amorceurs de Ziegler-Natta homogènes sont le plus souvent syndiotactiques.

Si le mécanisme de la polymérisation est ionique, on ne trouvera pas dans le polymère de radicaux provenant de l'amorceur comme c'était le cas avec le mécanisme d'insertion dans une liaison carbone — métal de transition.

Chapitre II

Etude de l'influence de différents facteurs qui interviennent dans les polymérisations amorcées par des systèmes de Ziegler-Natta

II - A Introduction

Nous nous proposons dans ce chapitre de faire une analyse bibliographique de l'influence des principaux paramètres qui déterminent l'activité d'un amorceur de Ziegler-Natta.

Nous examinerons successivement l'influence :

- du solvant
- de la durée et de la température du vieillissement de l'amorceur
- du rapport Al/Métal de transition
- de l'ordre d'introduction des constituants.

On peut constater que la nature des constituants n'est pas citée dans cette étude. Certes leur influence est importante ; cependant il semble difficile à l'heure actuelle d'énoncer à leur sujet deux règles qui ne soient pas contradictoires. On ne pourrait que dresser le catalogue des composants qui, pour un monomère déterminé, donnent les meilleurs résultats.

Il est cependant intéressant de faire une remarque. La tendance a longtemps été de faire agir un alcoylaluminium sur un dérivé d'un métal de transition (halogénure, alcoxyle) ayant un degré d'oxydation élevé afin de le réduire jusqu'à un degré d'oxydation actif dans ce type de polymérisation. On utilisait par exemple $TiCl_4$ et VCl_4 pour obtenir des amorceurs à base de $TiCl_3$ ou VCl_3.

On rencontre aujourd'hui beaucoup plus de publications où $TiCl_3$ ou VCl_3 sont utilisés directement, mais avec naturellement des conditions de vieillissement différentes.

Dans tous les cas, la polymérisation se déroule en deux temps.

1) On mélange les constituants de l'amorceur et on les laisse en contact pendant un temps déterminé et dans des conditions bien définies. C'est ce qu'on appelle le vieillissement de l'amorceur.

2) Dans des conditions éventuellement différentes de température et de solvant, le monomère est introduit. C'est alors que commence la polymérisation proprement dite que l'on interrompt au moment voulu par l'introduction d'un excès de méthanol.

II - B Influence du solvant

Lors du vieillissement de l'amorceur, c'est la quantité de solvant (concentration en amorceur) plus que sa nature qui est importante. Ainsi, Kern & Coll. (7) ont montré que les polymères obtenus présentaient en général une plus grande stéréorégularité lorsque l'amorceur était préparé en solution assez concentrée. Cependant cet amorceur peut être dilué au moment de la polymérisation sans que son activité en soit affectée.

Les solvants les plus utilisés sont les hydrocarbures saturés : hexane, heptane parfois mélangés à du toluène ou du benzène.

Si la nature du solvant intervient peu au cours du vieillissement, elle influe par contre sur la polymérisation.

Ainsi Beynen & Coll. (8) ont montré que l'utilisation de benzène lors de la polymérisation du décène-1 diminuait la viscosité intrinsèque des polymères obtenus. Il ont d'autre part décelé dans le polymère la présence de radicaux phényles.

Tobolsky & Coll. (9) ont montré l'influence de la nature du solvant sur les rapports de réactivité du butadiène et du styrène.

La nature du solvant peut également modifier la stéréorégularité du polymère obtenu. Ainsi Goode & Coll. (10) ont montré que l'on obtenait du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique lorsque le T.H.F. était utilisé comme solvant alors que dans le toluène, le polymère obtenu était surtout isotactique.

D'une façon générale, les solvants ayant un faible pouvoir de solvatation : toluène ou hexane par exemple, favorisent une polymérisation isotactique tandis que des solvants ayant un fort pouvoir de solvatation (ammoniac liquide, pyridine) favorisent une polymérisation syndiotactique.

Korotkov & Coll. (11) ont montré également qu'un solvant polaire et une basse température de polymérisation favorisent une polymérisation syndiotactique tandis qu'une température élevée de polymérisation et un solvant peu polaire favorisent une polymérisation isotactique.

Sakurada (12) a étudié l'influence de mélanges d'hexane et de toluène sur la polymérisation de l'α méthyl styrène par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$.

Okamura (13) a étudié l'influence de divers solvants sur la tacticité du poly α méthyl styrène obtenu cationiquement.

Nous avons pour notre part travaillé dans le chlorure de méthylène afin de comparer nos résultats à ceux obtenus précédemment en polymérisation cationique pure.

II - C Influence de l'ordre d'introduction des composants

Il a été montré par de nombreux auteurs que l'ordre d'introduction des composants exerce une très grande influence sur la stéréospécificité de l'amorceur. Le plus souvent, l'ordre conseillé est $M_t X_n$ puis Al R_3. La vitesse d'introduction et la vitesse d'agitation peuvent également jouer un grand rôle. Tous ces facteurs influent en effet sur la concentration respective de chacun des constituants au moment de l'introduction. De plus, de leur rapport dépendra notamment le degré d'oxydation final du métal de transition. Ainsi, si l'on introduit du $TiCl_4$ dans une solution concentrée en $Al(C_2H_5)_3$, on favorise la formation de Ti (II) pas ou peu actif.

Il a été montré néanmoins que l'influence de ces facteurs est d'autant moins importante que la température est plus basse. En effet les réactions possibles deviennent moins nombreuses et leur vitesse plus lente.

Lorsque l'amorceur est préparé en présence de monomère, le rendement et la stéréorégularité du polymère obtenu sont presque toujours mauvais.

Une agitation trop violente au cours du vieillissement donne des amorceurs dont le spectre de rayons X montre qu'ils n'ont qu'une faible cristallinité.

Nous avons choisi d'introduire toujours les composants dans le même ordre : $M_t X_n$ puis Al R_3 en l'absence de monomère. L'ordre inverse n'est d'ailleurs pratiquement jamais utilisé qu'industriellement car le trialcoyl aluminium en excès détruit un grand nombre d'impuretés du solvant.

La vitesse d'introduction utilisée est celle de l'écoulement d'une pipette contenant une solution molaire.

La vitesse d'agitation a été dans tous les cas de 2 tours/s.

Lors du vieillissement la concentration de chaque composant était d'environ 0,5 $M.1^{-1}$.

II - D Influence du rapport Al/M_t

On désigne traditionnellement ainsi le rapport molaire de l'alcoylaluminium à l'halogénure métallique. Ce facteur est certainement un des plus importants. Bien que son étude soit particulièrement complexe, on peut dégager de la bibliographie un certain nombre de règles générales.

Il a été montré dans le cas du mélange $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ (14) que pour un rapport $Al/Ti < 0,3$ le mécanisme était certainement cationique. Il existe en effet un excès de $TiCl_4$ et des formes telles que $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ ou $AlCl_3$ sont favorisées.

Il peut arriver pour certaines valeurs du rapport Al/Ti de l'ordre de 0,3 que les deux mécanismes possibles : cationique et Ziegler-Natta coexistent. Ainsi, lors de la dimérisation du décène-1 par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$, on admet que les dimères en C_{20} (normaux) sont dûs à un mécanisme cationique tandis que les dimères en C_{22} (2 motifs monomères + 1 motif éthyle provenant de l'amorceur) sont dûs à un amorçage du type Ziegler-Natta.

Lorsque l'on étudie la polymérisation d'α oléfines par ces amorceurs en fonction du rapport Al/Ti, on observe en général une augmentation du rendement jusqu'à un maximum situé vers la zone $1 < \frac{Al}{Ti} < 3$, puis le rendement décroît à nouveau. L'étude de la polymérisation du propylène est caractéristique à cet égard (15).

La stéréorégularité du polymère obtenu est aussi en général influencée par le rapport Al/Ti. Ainsi, lorsque l'on polymérise du styrène par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$, le pourcentage de polymère atactique passe de 100 % à 1 % lorsque Al/Ti varie de 0 à 3 tandis que le pourcentage de polymère isotactique est maximum pour Al/Ti = 3 (16).

Si l'on utilise $TiCl_3$ au lieu de $TiCl_4$, l'influence du rapport Al/Ti est beaucoup moins prononcée.

II - E Influence de la température de vieillissement

Si son influence est incontestable, son interprétation est d'autant plus controversée que les résultats obtenus sont très divergents.

Deux règles générales peuvent néanmoins être signalées :

1) La température du vieillissement intervient sur la structure des solides formés : lorsque $TiCl_4$ est utilisé, une température élevée favorise la formation d'α $TiCl_3$ cristallin et en conséquence favorise une bonne stéréospécificité de l'amorceur.

Si au contraire $TiCl_3$ est utilisé, une élévation de la température diminue la stéréospecificité de l'amorceur car il se produit des phénomènes de corrosion sur la surface de $TiCl_3$.

2) La température intervient également sur le pouvoir d'oxydoréduction des deux composants mis en présence. Ainsi il a été montré (17) pour le titane et pour le vanadium que leur degré d'oxydation final dans l'amorceur dépend, pour un alcoylaluminium donné, de la température de vieillissement.

II - F Influence du temps de vieillissement

L'influence du temps pendant lequel on laissera vieillir les constituants de l'amorceur avant d'introduire le monomère dépend beaucoup de la nature de l'alcoylaluminium utilisé et de la température à laquelle est fait le vieillissement.

Ainsi il a d'autant moins d'influence que le vieillissement est fait à température plus basse. Au dessus de 50°C, l'activité de beaucoup de ces amorceurs décroît très rapidement.

Si avec $TiCl_4$ on utilise Al R_3, le vieillissement n'aura pratiquement pas d'influence sur l'activité de l'amorceur utilisé tandis que si l'on utilise Al R_2 Cl ou Al R Cl_2, on observe un effet beaucoup plus marqué (18).

Lorsque l'on utilise $TiCl_3$ au lieu de $TiCl_4$, l'influence du temps de vieillissement est beaucoup plus grande (19).

Chapitre III

Etude de la polymérisation de l'α Méthyl Styrène par des systèmes d'amorceurs de Ziegler-Natta

III - A Introduction

Les difficultés que nous avons rencontrées lors de l'étude de la polymérisation de l'indène sont dûes notamment à la difficulté de sa purification et de sa conservation. Nous avons observé en effet que de faibles variations de pureté de l'indène utilisé entraînaient des variations notables sur les résultats.

Nous étions d'autre part désireux de comparer nos résultats à ceux obtenus avec un autre monomère se polymérisant bien par amorçage cationique et ayant déjà été polymérisé avec des amorceurs du type Ziegler-Natta ; car nous n'avons trouvé à ce jour aucune publication ayant trait à l'étude de la polymérisation de l'indène par ces systèmes d'amorceurs.

Aussi nous sommes nous intéressés à l'étude de la polymérisation de l'α méthyl styrène. Ce monomère en effet est obtenu dans le commerce avec une pureté satisfaisante et se conserve facilement. Il polymérise bien cationiquement et les essais qui ont été faits de le polymériser avec des amorceurs du type Ziegler-Natta ont donné lieu à plusieurs publications (12), (20, (21), (22), (23).

Nous présentons tout d'abord les résultats que nous avons obtenus avec ce monomère.

III - B Etude de la polymérisation de l'α méthyl styrène par un amorceur simple

Nous avons regroupé dans cette rubrique les résultats de la polymérisation de l'α méthyl styrène obtenus avec un seul des constituants qui sont utilisés par ailleurs.

Solvant : chlorure de méthylène

$[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 100.

Tableau 100

Référence	Amorceur	[A]	θ_2	t_2	R %	$[\eta]$
349	$TiCl_4$	0,04	-65	5	85	0,20
350	$TiCl_4$	0,04	-65	5	85	0,20
466	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	-65	10	30	0,36
465	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	-65	200	29	1,0
353	$TiCl_4$	0,04	-65	200	95	0,24
354	$TiCl_4$	0,04	-65	200	95	0,25
545	$ZrCl_4$	hétérogène	-65	200	52	0,21
602	$ZrCl_4$	hétérogène	-65	20 h	100	0,32
466	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	-65	10	28	0,36
465	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	-65	200	24	1,0
546	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	-65	20 h	75	1,13
	$Al(C_2H_5)_3$	dans tous les cas			0	---
	$Al(CH_2CH(CH_3)_2)_3$				0	---

III - C Etude du système $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène

C - 1 *Rappel de quelques travaux bibliographiques*

Le triéthylaluminium seul n'est pas en général un amorceur de polymérisation. Mais, activé par de l'eau, il s'est révélé capable de polymériser du styrène ou des éthers vinyliques (22), (24), (25). Au bout de 24 h. dans le chlorure de méthylène à -78°C, Imai (25) a obtenu pour un rapport Al/H_2O de 1,5 :

100 % de rendement avec du butyl vinyl éther
17 % de rendement avec du styrène,
Avec des additifs, on a obtenu 50 % de rendement avec le styrène (22).

Imai attribue à l'eau deux rôles distincts :

- transformer $Al(C_2H_5)_3$ en un acide de Lewis plus fort ;
- fournir les protons nécessaires à un amorçage cationique

car il considère que dans ce cas, le mécanisme de la polymérisation est cationique.

C - 2 *Etude de la polymérisation de l'α méthyl styrène*

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène

$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 200$ mn ; $V_2 = 50$ ml ; $[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

et nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 110.

Tableau 110

Référence	Vieillissement	Al/H_2O	R %
449	aucun	1,5	0
451	10 mn à 20°C	1,5	5
450	10 mn à 20°C	3	0

C - 3 *Conclusion*

Nous avons donc réussi à polymériser l'α méthyl styrène par le système $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ alors qu'avec le triéthylaluminium seul nous n'obtenions rien. Néanmoins ces résultats sont très médiocres par comparaison avec ceux obtenus avec d'autres amorceurs utilisant le triéthylaluminium.

III - D Etude du système $Al(C_2H_5)_3 - VCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène en fonction du rapport Al/V

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau n° 130 et la figure B-130.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :

$\theta_1 = 20°C$; $t_1 = 10$ mn ; $V_1 = 25$ ml ; $[VCl_4] = Cte = 0,04\ M.l^{-1}$

Polymérisation :

$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 200$ mn ; $V_2 = 50$ ml ; $[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

Tableau 130

Référence	Al/V	R %	$[\eta]$
463	0	82	0,15
464	0	78	0,20
566	0,75	42	0,12
585	1	51	0,18
567	1,1	65	0,13
568	1,5	93	0,37
569	1,5	100	0,40
587	1,8	87	0,43
470	2,0	65	0,60
581	2,2	45	0,71
471	3,0	10	---
472	3,7	3	---
584	4,5	1,5	---

Les courbes que nous obtenons pour le rendement et la viscosité sont caractéristiques d'un système de Ziegler-Natta.

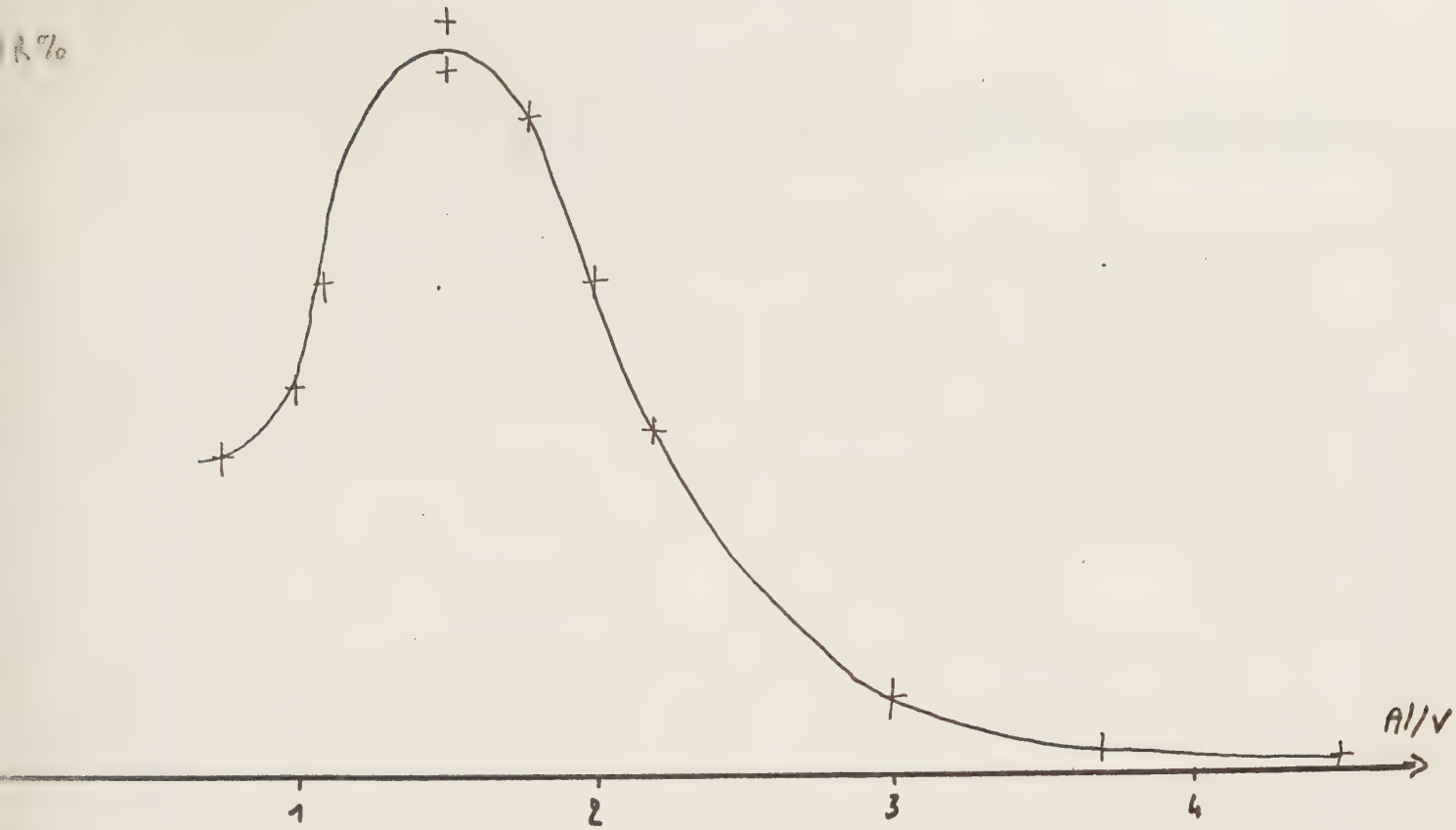
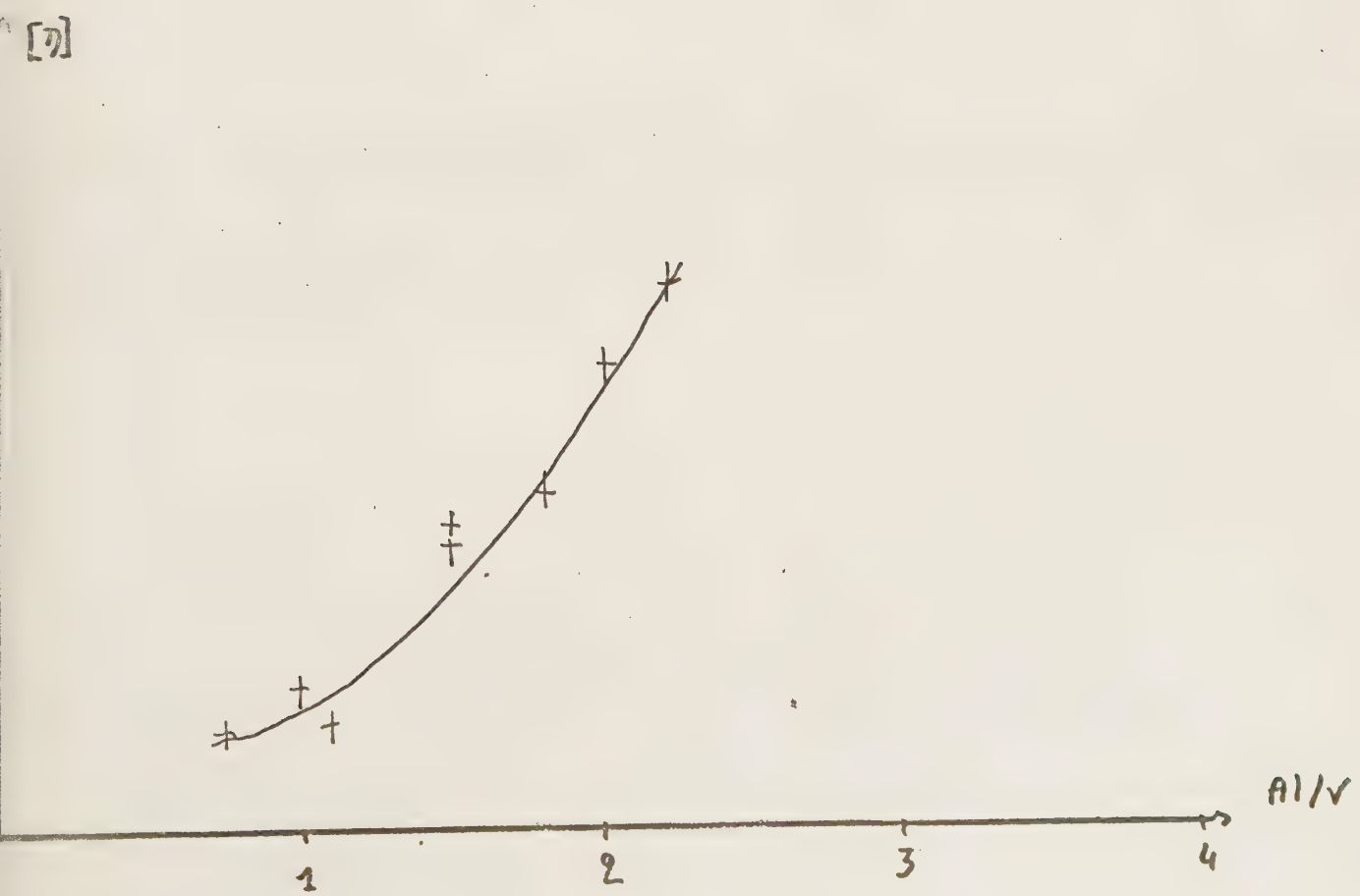


Figure B-130



III - E Etude de l'influence du vieillissement sur le système $Al(C_2H_5)_3 - VCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau 135 et la figure B-135.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
V_1 = 25 ml ; $[VCl_4]$ = Cte = 0,04 $M.l^{-1}$; Al/V = 1

Polymérisation :
θ_2 = -65°C ; t_2 = 200 mn ; V_2 = 50 ml ; $[M]$ = 0,8 $M.l^{-1}$

Tableau 135

Référence	θ_1	t_1	R %	$[\eta]$
469	20	10	100	0,37
475	20	10	90	0,41
481	20	20	100	0,39
480	20	40	95	0,40
482	-65	10	45	0,33
483	-65	20	45	0,36

De cette étude sommaire nous constatons que la température de vieillissement joue un rôle important mais que pour une température de vieillissement donnée, le temps de vieillissement a peu d'influence.

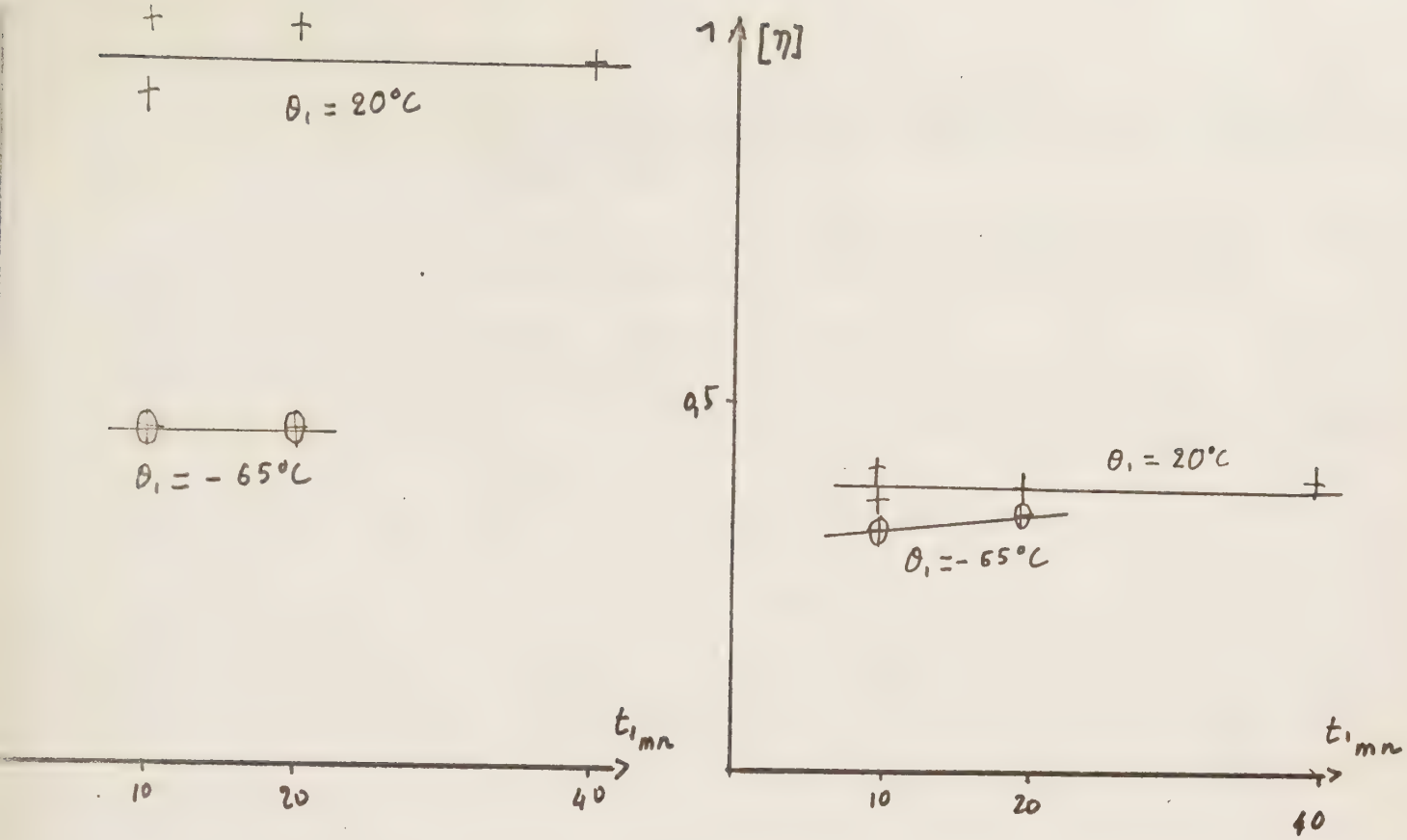
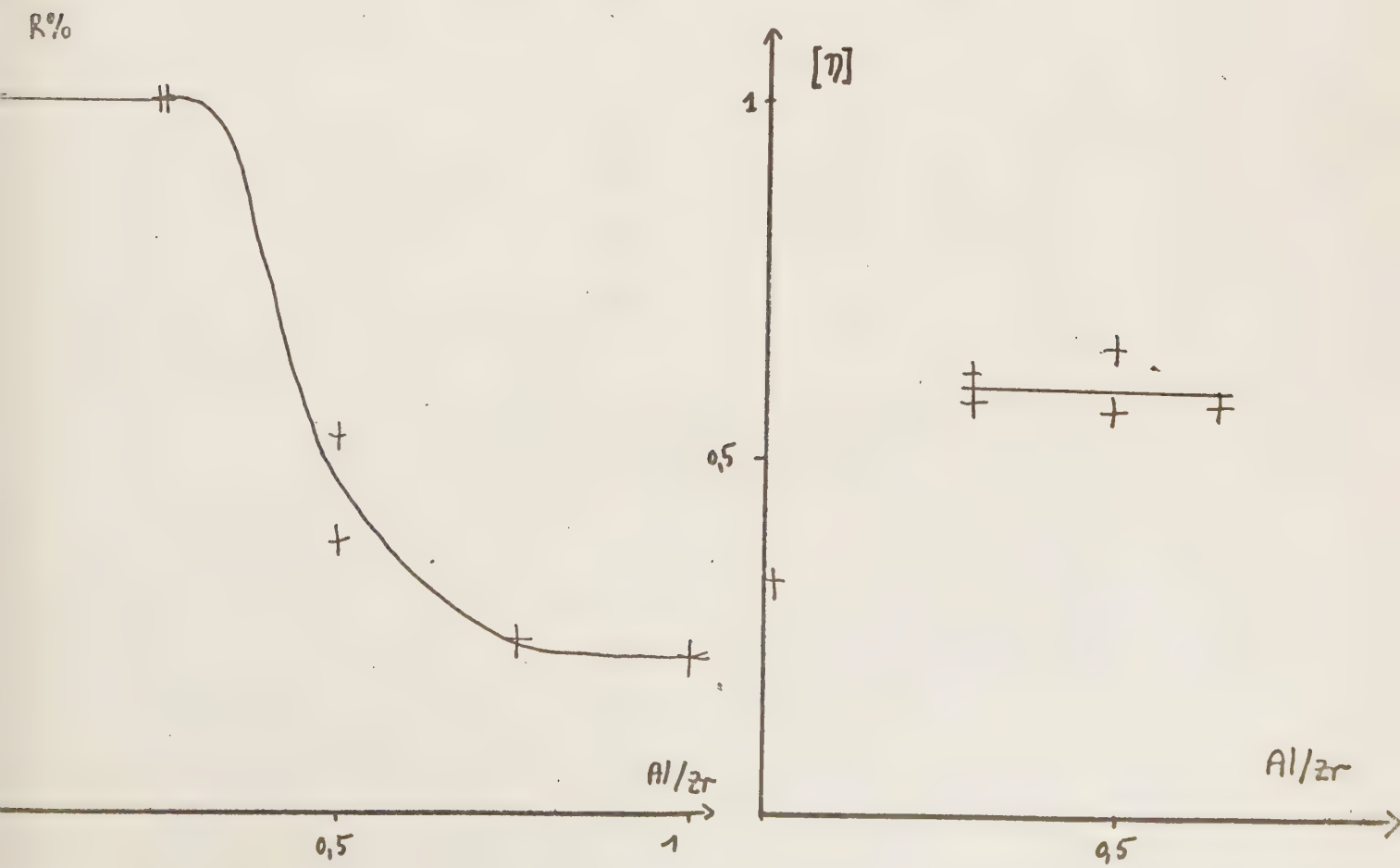


Figure B-135

Figure B-160



III - F Etude du système $Al\left[(CH_2 - CH(CH_3)_2\right]_3 - VCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène en fonction du rapport Al/V

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 140 et la figure B-140.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 20°C$; $t_1 = 10$ mn ; $V_1 = 25$ ml ; $[VCl_4] = Cte = 0,04\ M.l^{-1}$

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 200$ mn ; $V_2 = 50$ ml ; $[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

Tableau 140

Référence	Al/V	R %	$[\eta]$
463	0	82	0,15
464	0	78	0,20
508	0,25	46	0,21
503	0,5	40	0,06
537	0,75	88	0,16
507	0,75	90	0,17
504	1	65	0,40
509	1,25	10	---
505	1,5	traces	---
506	2	0	---

Nous constatons que les résultats obtenus pour le rendement et les viscosités sont assez semblables à ceux obtenus avec le système $Al(C_2H_5)_3 - VCl_4$. Mais pour des rapports $Al/V > 1$, nous avons ici une chute très rapide du rendement.

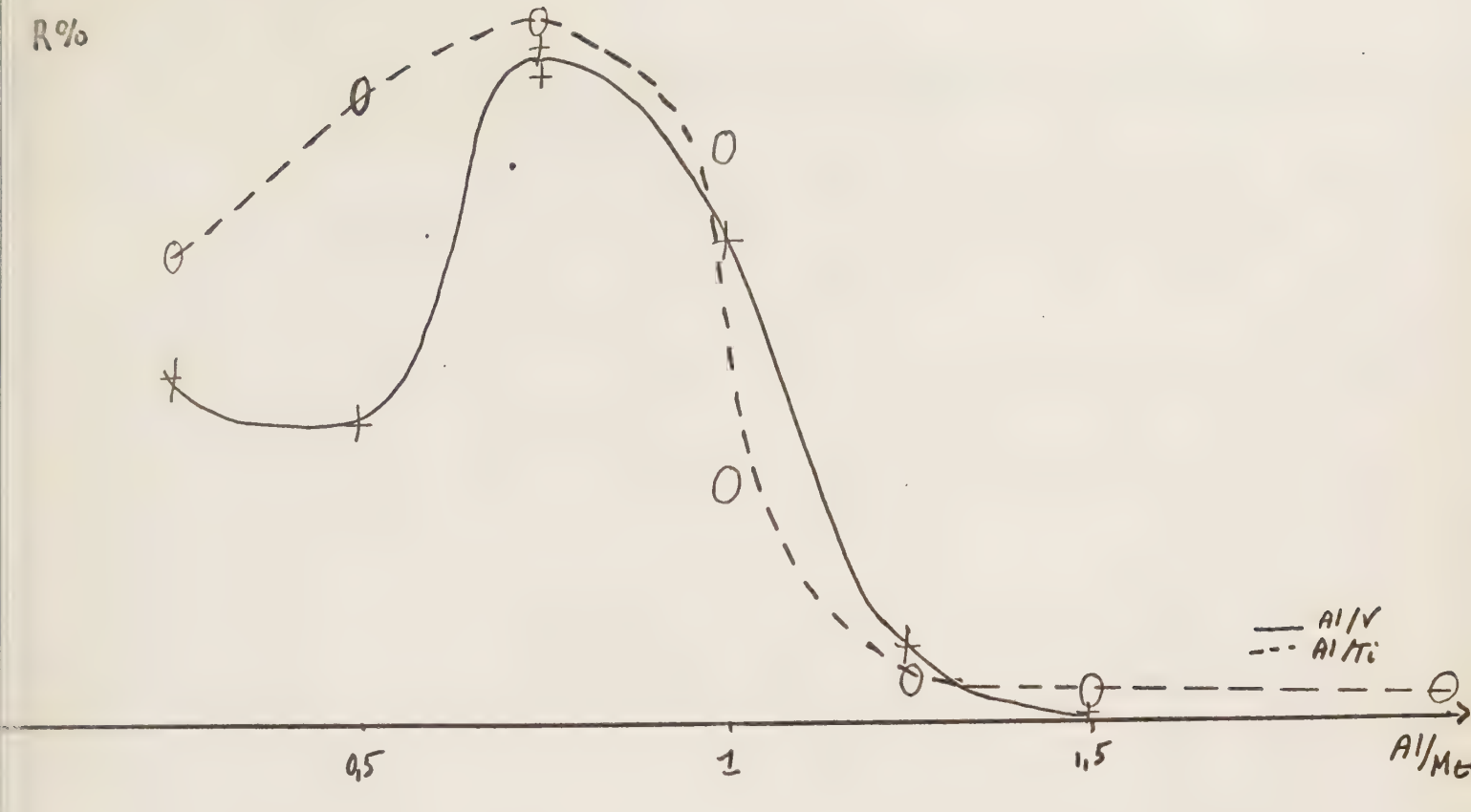
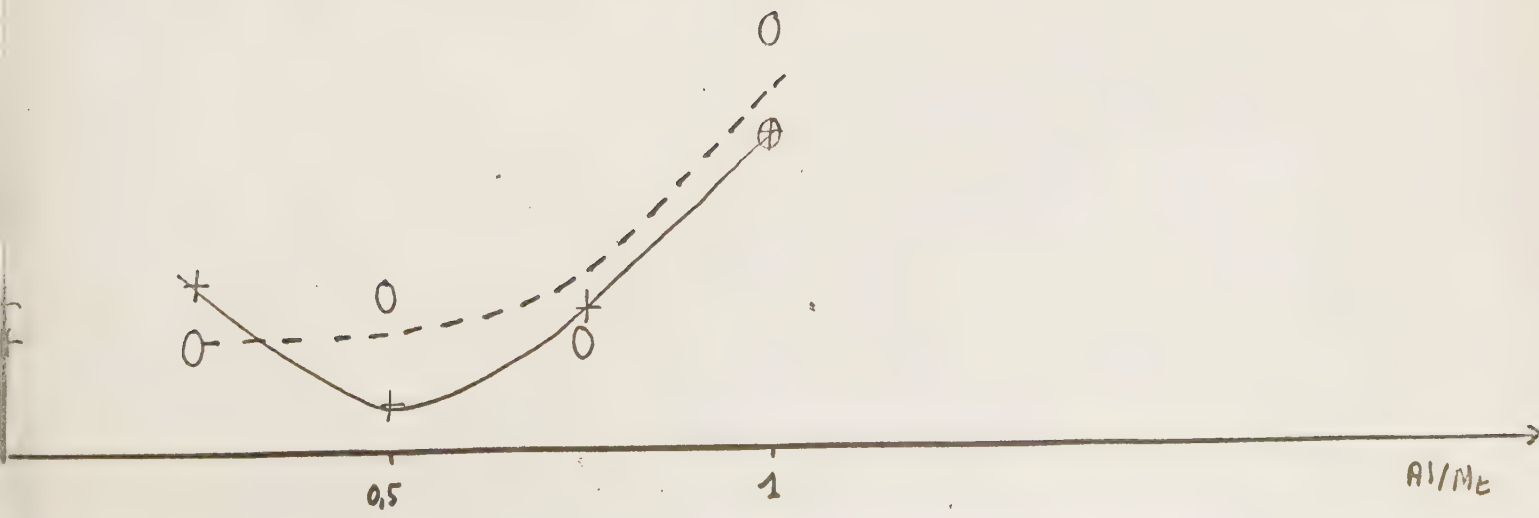


Figure B-140 + ————

Figure B-150 o - - - - -

[7]



III - G Etude du système $Al\left[CH_2 - CH(CH_3)_2\right]_3 - TiCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène en fonction du rapport Al/Ti

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 150 et la figure B-150.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 20°C$; $t_1 = 10$ mn ; $V_1 = 25$ ml ; $\left[TiCl_4\right] = Cte = 0,04\ M.l^{-1}$

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 200$ mn ; $V_2 = 50$ ml ; $\left[M\right] = 0,8\ M.l^{-1}$

Tableau 150

Référence	Al/Ti	R %	$[\eta]$
499	0,25	63	0,14
496	0,5	85	0,20
500	0,75	95	0,13
497	1	31	0,40
484	1	77	0,54
502	1,25	5	---
497	1,5	3	---
498	2	4	---

Les variations de rendement et de viscosité des polymères obtenus en fonction du rapport Al/Ti sont semblables à celles enregistrées avec les deux systèmes précédents, mais la chute de rendement pour Al/Ti >1 est ici encore plus rapide.

III - H Etude du système $ZrCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène en fonction du rapport Al/Zr

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau 160 et la figure B-160.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 80°C$; $t_1 = 30$ mn ; $V_1 = 25$ ml ; $[ZrCl_4] = Cte = 0,04\ M.l^{-1}$

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 20$ h ; $V_2 = 50$ ml ; $[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

Tableau 160

Référence	Al/Zr	R %	$[\eta]$
602	0	100	0,32
601	0,25	100	0,61
555	0,25	100	0,58
553	0,5	53	0,65
556	0,5	38	0,56
554	0,75	24	0,57
599	1	22	

Au bout de 200 mn, nous avions eu dans tous les cas un rendement < 1 %.

Le temps de vieillissement supérieur aux précédents est justifié par le fait que $ZrCl_4$ soit pratiquement insoluble dans CH_2Cl_2. Il reste certainement pendant la polymérisation du $ZrCl_4$ non dissous, mais la coloration au cours du vieillissement a évolué vers le brun.

III - I Etude du système $Al(C_2H_5)_2Cl - TiCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène en fonction du rapport Al/Ti

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 180 et la figure B-180.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 20°C$; $t_1 = 10$ mn ; $V_1 = 25$ ml ; $[TiCl_4] = Cte = 0,04\ M.l^{-1}$

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 200$ mn ; $V_2 = 50$ ml ; $[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

Tableau 180

Référence	Al/Ti	R %	$[\eta]$
456	0,5	18	---
455	1	---	0,18
457	1,5	16	0,12
453	2,1	35	0,12
454	2,1	44	0,09
458	2,6	77	0,14
459	4,1	85	0,12
477	6	100	0,25
478	8	95	0,29
479	10	100	0,43
486	14	95	0,48

Lorsque l'alcoylaluminium utilisé est de la forme $Al\ R_2X$, l'influence du rapport Al/Ti est généralement assez faible. Le résultat que nous trouvons pour la variation du rendement et de la viscosité intrinsèque des polymères obtenus est donc assez original. Il se rapproche plus des résultats obtenus en général pour des systèmes du type $Al\ R_3 - TiCl_4$.

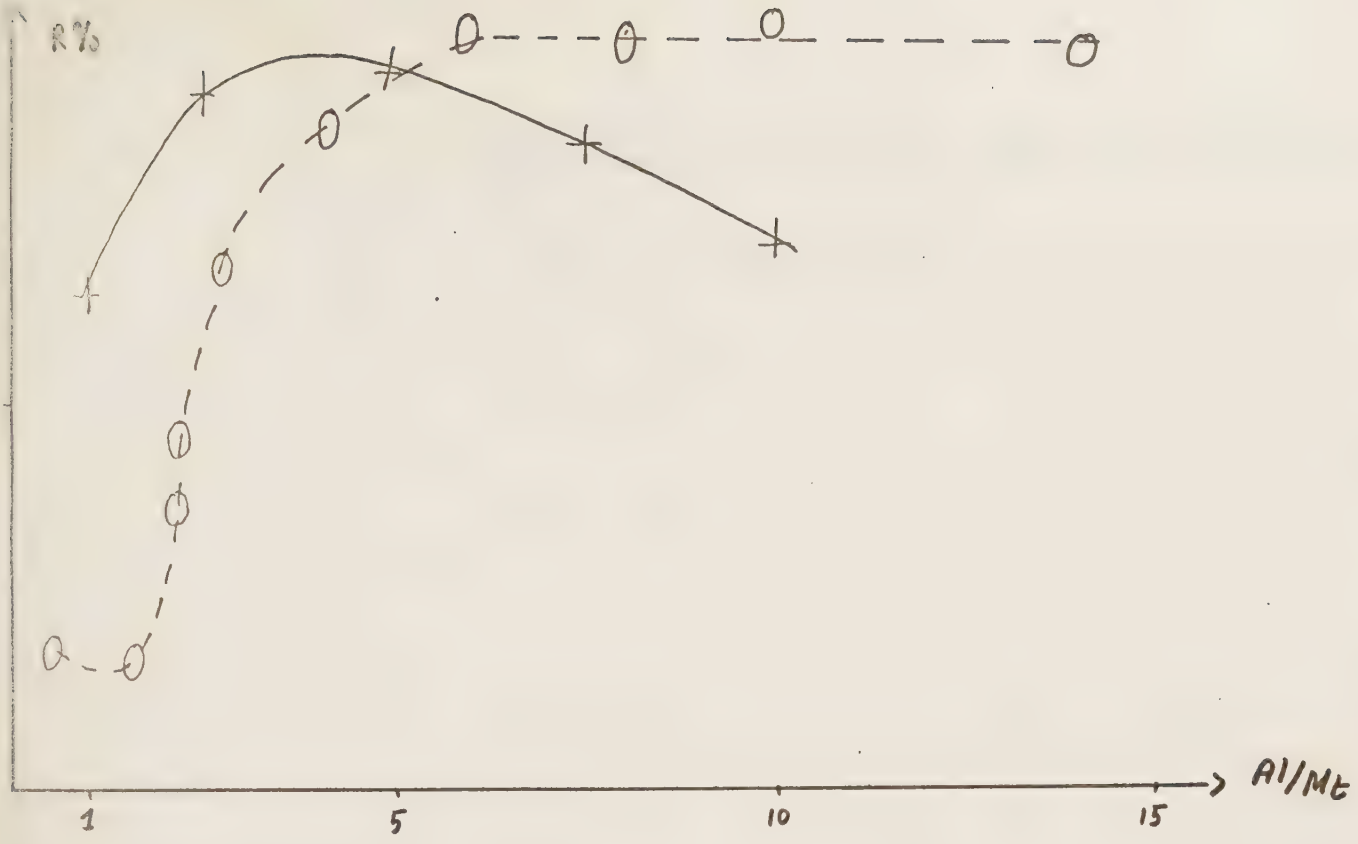
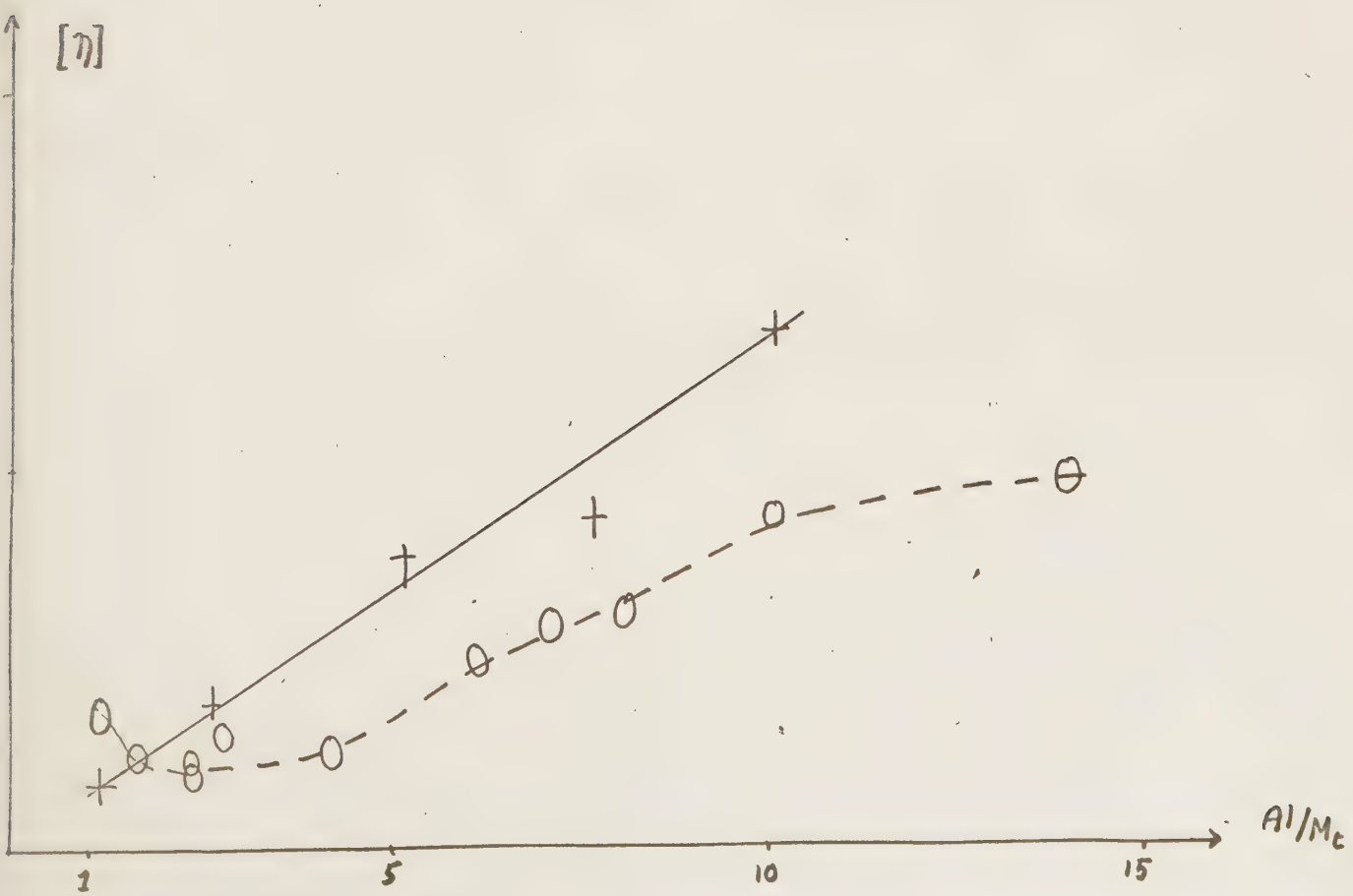


Figure B-180 O - - - - - - -

Figure B-190 + ———————



III - J Etude du système $Al(C_2H_5)_2Cl - VCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'α^2méthyl styrène en fonction du rapport Al/V

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau n° 190 et la figure B-190.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 20°C$; $t_1 = 10$ mn ; $V_1 = 25$ ml ; $[VCl_4] = Cte = 0,04\ M.l^{-1}$

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 200$ mn ; $V_2 = 50$ ml ; $[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

Tableau 190

Référence	Al/V	R %	$[\eta]$
465	∞	29	1,00
463	0	82	0,15
464	0	78	0,20
541	1	64	0,09
542	2,5	90	0,19
536	5	94	0,39
539	7,5	84	0,42
540	10	71	0,68

Comme dans le cas précédent, les variations du rendement et de la viscosité obtenus en fonction du rapport Al/V avec ce système sont notables et donc se distinguent des résultats obtenus en général avec des systèmes contenant Al R_2X.

III - K Etude de la polymérisation de l'α méthyl styrène par des amorceurs contenant de l'α trichlorure de titane

Le trichlorure de titane est sans doute le plus important de tous les composants que nous avons utilisés. Il a été montré en effet que la forme α était présente dans tous les amorceurs stéréospécifiques à base de $TiCl_4$ et $Al\ R_3$. Par contre, lorsque les mêmes mélanges contenaient du $TiCl_3$ sous forme β, ils n'étaient pas stéréospécifiques, voire même ils n'amorçaient pas la polymérisation.

D'autre part, nous avons déjà eu l'occasion de signaler qu'un amorceur stéréospécifique contenant de l'α $TiCl_3$ perdait sa stéréospécificité lorsqu'il était lavé et la recouvrait lorsqu'il était remis au contact de sa solution initiale.

L'α $TiCl_3$ obtenu par action sur $TiCl_4$ d'un alcoylaluminium se présente sous une forme extrêmement divisée, une suspension qui ne décante que très lentement en l'absence d'agitation, alors que l'α $TiCl_3$ commercial que nous avons utilisé n'a pu être que grossièrement broyé.

Aussi l'α $TiCl_3$, constituant essentiel et omniprésent n'est pas nécessairement par lui-même un bon amorceur, il peut même pour certains monomères ne pas être un amorceur du tout.

α $TiCl_3$ est insoluble dans le n heptane et dans le chlorure de méthylène à température ambiante et à -65°C.

Nous avons réalisé les essais suivants :

a) En utilisant $TiCl_3$ seul, $[A] = 0{,}02\ M.l^{-1}$.

Dans le chlorure de méthylène ou dans le n heptane, on n'obtient aucun précipité par le méthanol après une polymérisation de 10 mn, 200 mn ou 20 heures, à 20°C comme à -65°C.

De même si l'on polymérise pendant 30 mn à 20°C, puis 20 h. à -65°C, on n'obtient aucun polymère précipitable par le méthanol si le solvant utilisé est le n heptane, et seulement des traces de polymère (< 1 %) si le solvant utilisé est le chlorure de méthylène (Réf 551).

b) En utilisant le système α $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$.

Le chlorure de méthylène ou le n heptane étant utilisés comme solvant, pour des rapports Al/Ti compris entre 0,2 et 5 avec un vieillissement de l'amorceur de 30 mn à 20°C, nous n'avons obtenu, après 200 mn de polymérisation à 20°C ou -65°C que des traces de polymère précipitable par le méthanol.

Mais en pratiquant un vieillissement de 3 h à l'ébullition de l'heptane (Al/Ti = 1), après une polymérisation de 20 h à -65°C, nous avons obtenu avec 88 % de rendement un polymère de viscosité intrinsèque $[\eta] = 0{,}17$ (Réf. 528) ce qui nous prouve que vieilli dans des conditions convenables, ce système peut amorcer la polymérisation de l'α méthyl styrène. Ce résultat n'est cependant pas d'un grand intérêt pour la suite de ce travail, nous n'avons en effet jamais utilisé de telles températures de vieillissement ; aucune comparaison avec les autres résultats n'est donc possible. C'est le seul cas où α $TiCl_3$ étant utilisé , l'amorceur s'est présenté sous forme d'une dispersion brun foncé.

Enfin, en pratiquant un vieillissement normal de 20 mn à 20°C, (Al/Ti = 1), mais en polymérisant 30 mn à 20°C puis 20 h à -65°C, nous avons obtenu avec 47 % de rendement un polymère précipité par le méthanol de viscosité intrinsèque η = 0,51. (Réf. 529).

c) En utilisant le système α $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$.

Là aussi, les seuls résultats positifs ont été obtenus lorsque nous avons effectué une polymérisation à 20°C puis à -65°C. Les conditions opératoires étant les suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 195.

Vieillissement de l'amorceur :
θ_1 = 20°C ; t_1 = 10 mn ; V_1 = 25 ml

Polymérisation :
30 mn à 20°C puis 20 h à -65°C ; $[M]$ = 0,8 $M.1^{-1}$; V_2 = 50 ml.

Tableau 195

Référence	$[TiCl_3]$	Al/Ti	R %	$[\eta]$
547	0,026	1	59	1,07
548	0,040	2	90	0,95

Nous pouvons rappeler à cette occasion que les amorceurs de polymérisation cationique classiques ne donnent en général que des viscosités intrinsèques déterminées dans les mêmes conditions de 0,3 à 0,5.

Chapitre IV

Etude de la polymérisation de l'α Méthyl Styrène par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$

IV - A Introduction

Ce système est le plus classique et reste l'un des plus répandus. Nous allons étudier plusieurs des facteurs pouvant influer sur son activité.

Nous examinerons successivement l'influence :

- du rapport Al/Ti
- du vieillissement de l'amorceur en fonction du temps et de la température.
- du temps de polymérisation (t_2).
- de V_1 et de V_2.

Les conditions opératoires ont été, sauf précision contraire, les suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
S_1 = 10 ml ; θ_1 = 20°C ; t_1 = 10 mn ; $[TiCl_4]$ = Cte = 0,04 $M.l^{-1}$

Polymérisation :
θ_2 = -65°C ; t_2 = 200 mn ; V_2 = 50 ml ; $[M]$ = 0,8 $M.l^{-1}$

IV - B Etude de l'influence du rapport Al/Ti

En opérant dans les conditions définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 210 et la figure B-210.

Tableau 210

Référence	Al/Ti	R %	$[\eta]$
260	0,4	94	0,11
252	0,5	79	0,20
255	0,5	87	0,20
261	0,6	87	0,25
262	0,7	98	0,41
288	0,8	100	0,58
289	0,9	71	0,57
287	1	71	0,57
273	1,25	90	0,63
347	1,25	27	0,62
270	1,5	28	0,37
348	1,5	22	0,45
321	2	15	---
322	2,5	8	0,35
323	3	7	---
423	3	7	---

Les résultats que nous obtenons sont typiques d'une polymérisation de Ziegler-Natta : maximum assez prononcé pour le rendement vers Al/Ti = 1. Il est très semblable à celui obtenu par Sakurada pour un mélange de solvant 30 % hexane, 70 % toluène (12).

Mais comme nous le verrons ultérieurement, l'étude de la stéréorégularité des polymères obtenus par résonance magnétique nucléaire ne nous permettra pas de déceler une variation notable en fonction du rapport Al/Ti.

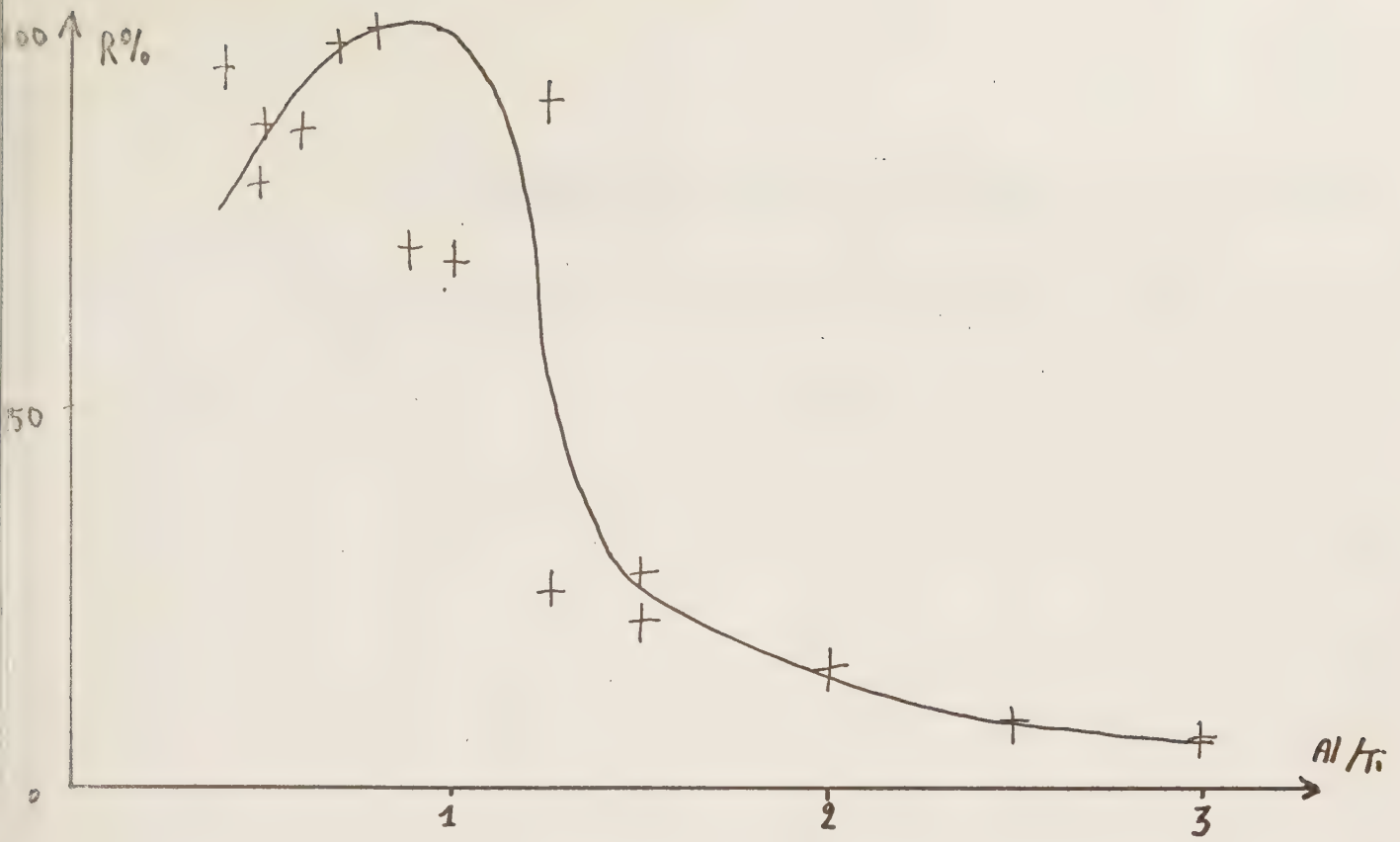
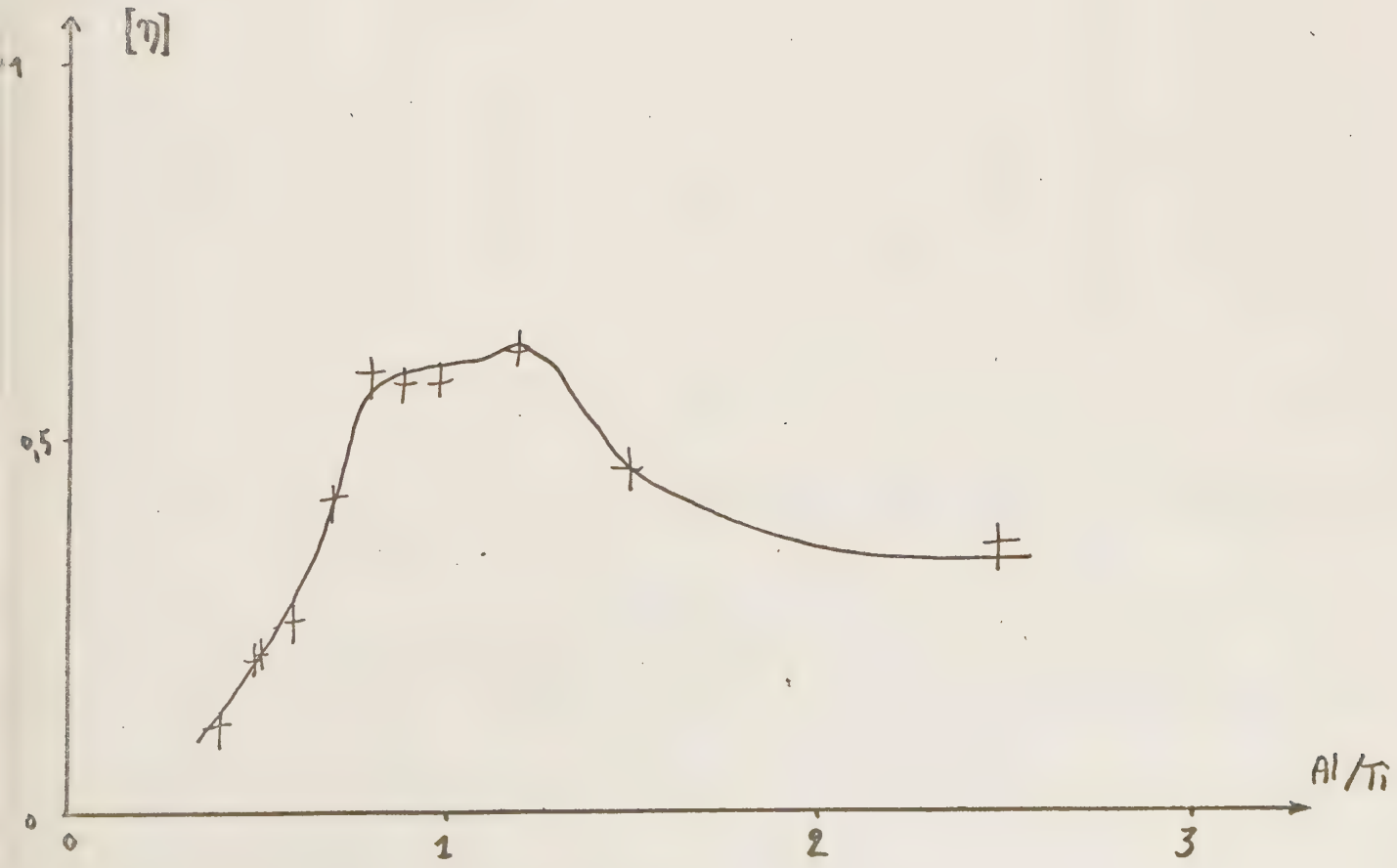


Figure B-210



IV - C Influence de la quantité de solvant utilisée au cours du vieillissement de l'amorceur (V_1)

En opérant dans les conditions générales définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 220 et la figure B-220.

Tableau 220

Référence	Al/Ti	V_1	R %	$[\eta]$
308	1	4	98	0,43
276	1	6	100	0,44
325	1	6	94	0,46
222	1	10	100	0,53
301	1	10	87	0,51
277	1	16	100	0,59
282	1	21	87	0,60
278	1	22	73	0,62
283	1	31	78	0,79
311	1	33	84	0,93
279	1	36	90	0,77
248	0,5	4	75	0,14
249	0,5	14	52	0,14
250	0,5	24	57	0,14
251	0,5	34	46	0,14

Ce système d'amorçage est hétérogène et de nombreux auteurs ont montré l'importance de la quantité de solvant dans laquelle était préparé l'amorceur.

Les résultats obtenus lors des études faites sur d'autres monomères ont montré le plus souvent :

. Une augmentation de la stéréospécificité lorsque l'on diminue le volume de solvant dans lequel est préparé l'amorceur.

. Une augmentation de la viscosité lorsque, au contraire, ce volume augmente.

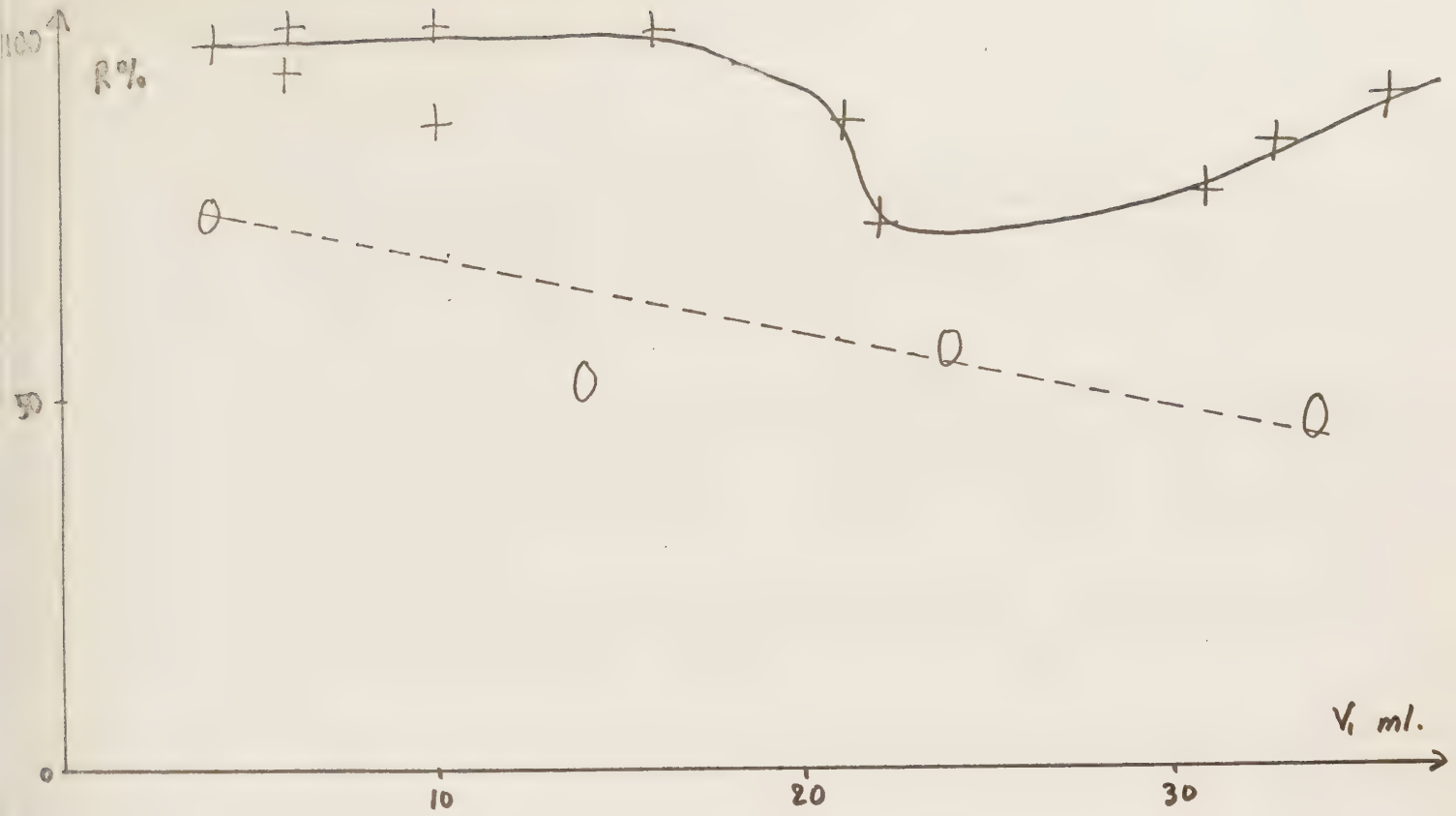
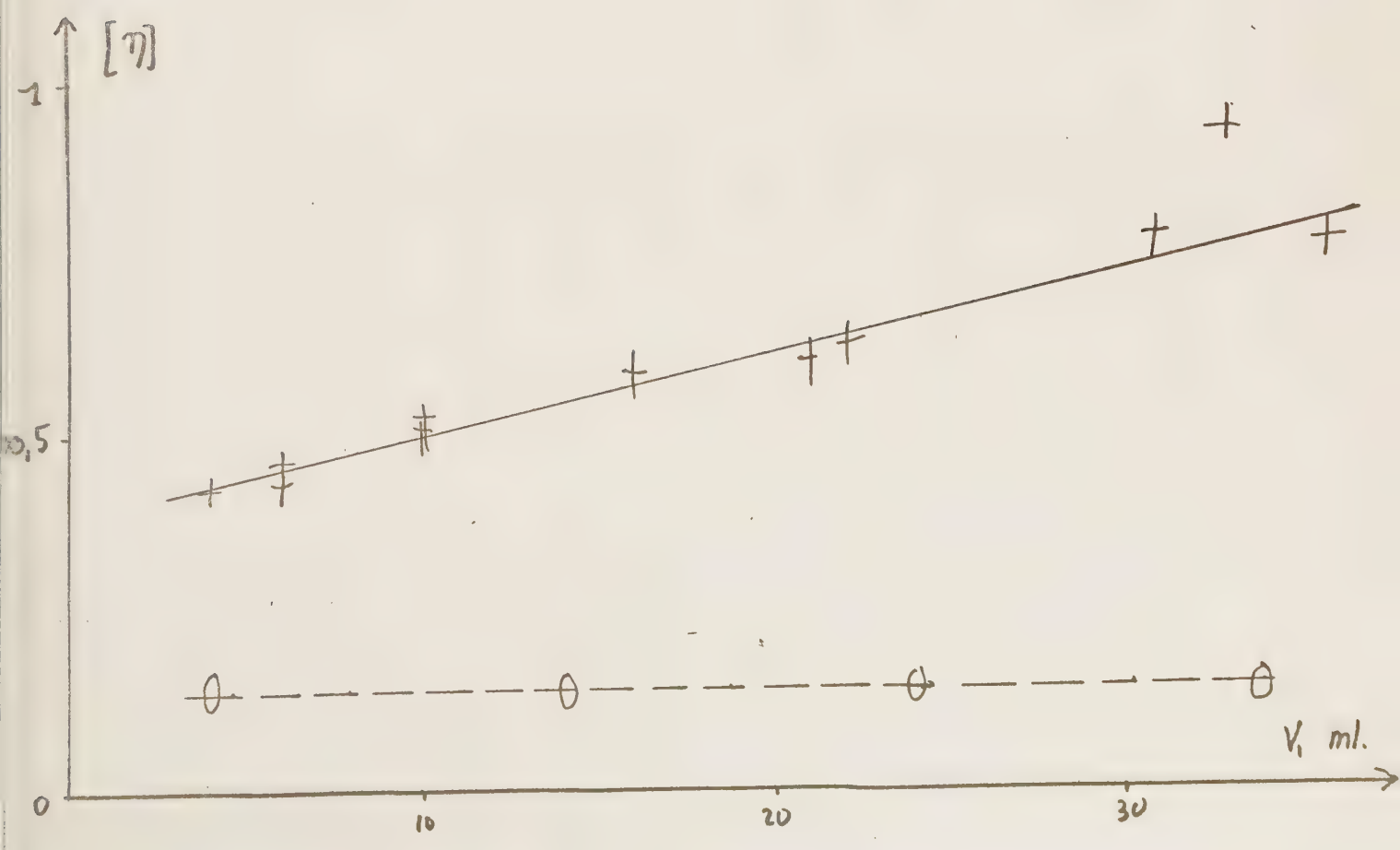


Figure B-220 Al/Ti = 1 +——————

Al/Ti = 0,5 0 - - - - -



Le premier phénomène a été expliqué. En effet, un faible volume facilite la précipitation du $TiCl_3$ formé sous la forme α qui est cristalline et qui engendre en général une polymérisation stéréospécifique. Tandis que dans un plus grand volume, le $TiCl_3$ formé précipitera sous la forme β ne donnant pas le plus souvent de polymérisation stéréospécifique.

Le second phénomène est plus délicat à expliquer. Lorsque les coamorceurs sont mélangés dans un volume assez grand, la réaction est moins violente que lorsqu'ils sont presque purs. Aussi se forme-t-il peut être moins de composés ultimes de décomposition : $AlCl_3$ ou $TiCl_2$ qui engendrent cationiquement des chaînes de bas poids moléculaire.

Comme nous le verrons dans le chapitre consacré à l'étude des polymères par résonance magnétique nucléaire, l'influence sur la stéréorégularité des polymères obtenus de la quantité de solvant utilisée pour vieillir l'amorceur est assez faible.

Par contre l'augmentation de viscosité observée lorsque V_1 augmente est notable.

IV - D Influence du temps de vieillissement à 20°C

En opérant dans les conditions décrites précédemment, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau 230 et la figure B-230.

Tableau 230

Al/Ti = 1

Référence	t_1	R %	$[\eta]$
383	1	68	0,55
395	1,5	74	0,49
384	5	34	0,51
367	5	100	0,60
385	10	36	0,61
356	20	82	0,56
368	20	100	0,48
357	30	100	0,60
369	.40	100	0,51
370	60	100	0,56
397	80	100	0,55

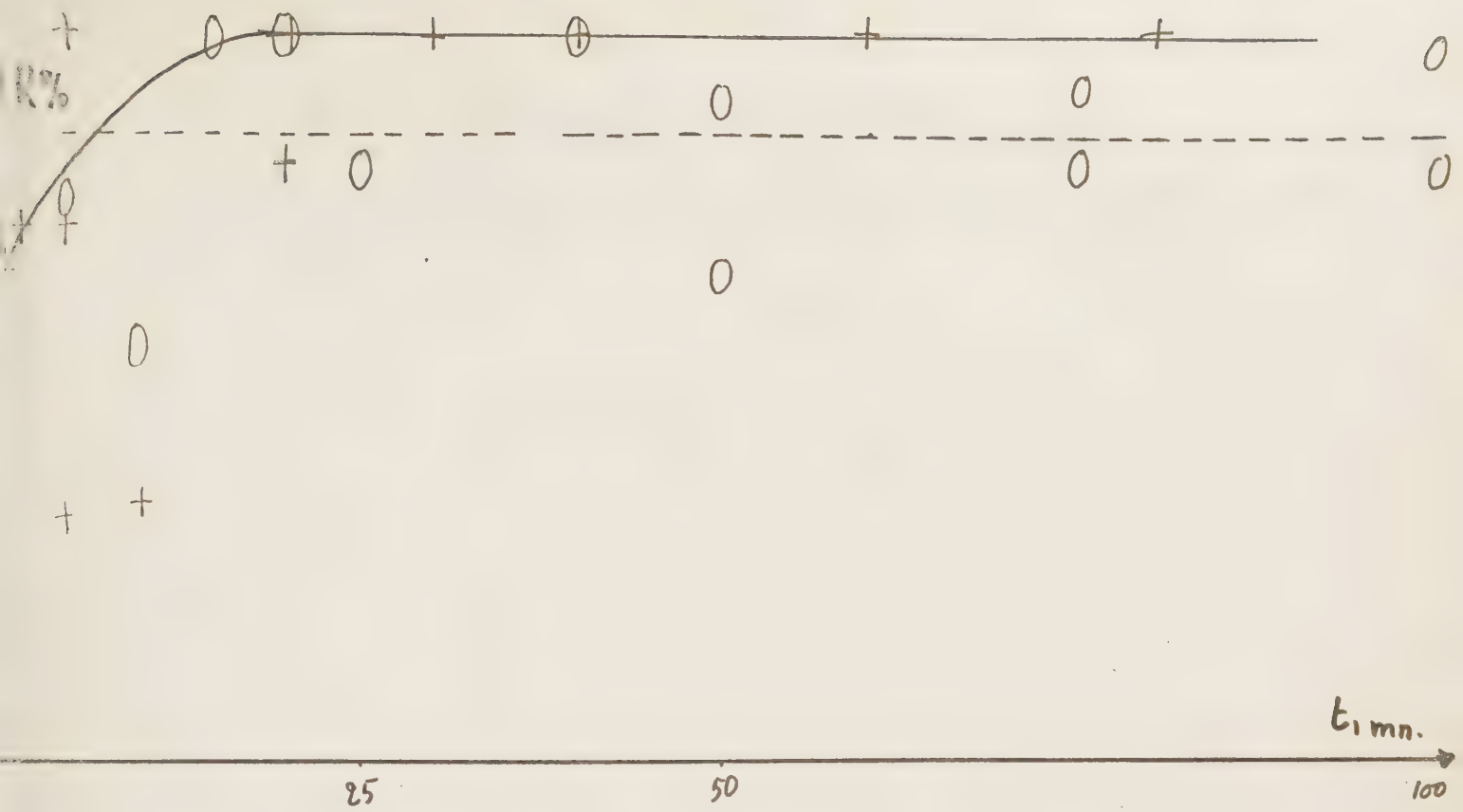
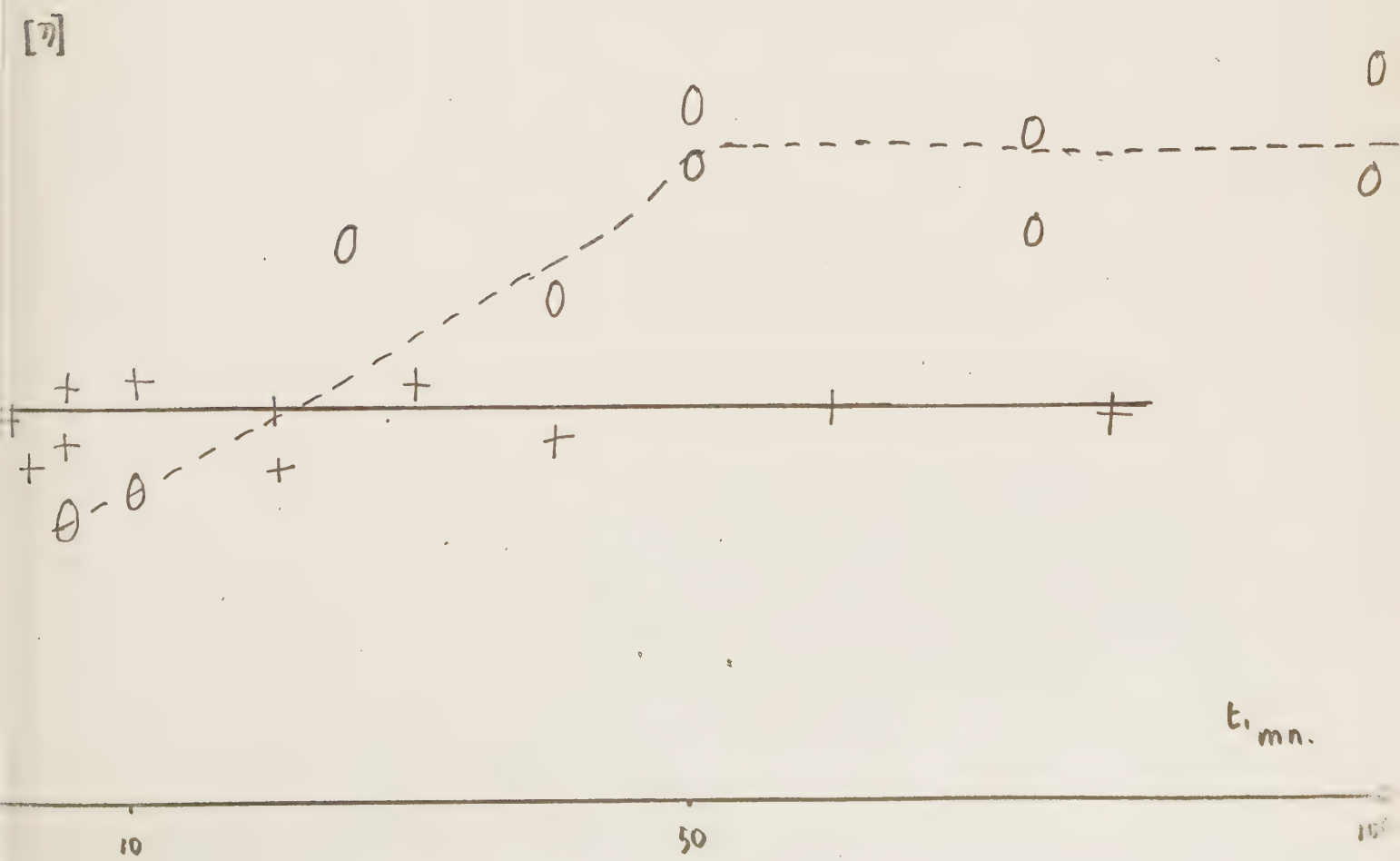


Figure B-230 + ——————

Figure B-240 o - - - - -



IV - E Influence du temps de vieillissement à 3°C

En opérant dans les conditions décrites précédemment, nous avons obtenu les résultats réunis dans le tableau 240 et la figure B-240.

Tableau 240

Référence	t_1	R %	$[\eta]$
379	5	77	0,41
380	10	58	0,45
381	20	100	0,52
424	25	80	0,80
382	40	100	0,72
413	50	67	0,91
418	50	91	1,0
414	75	93	0,82
419	75	83	0,97
426	100	82	1,05
405	100	98	0,89

IV - F Influence du temps de vieillissement à -65°C

En opérant dans les conditions définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 250 et la figure B-250.

Tableau 250

Al/Ti = 1

Référence	t_1	R %	$[\eta]$
371	1	100	0,22
387	1	97	0,26
272	5	91	0,23
388	5	100	0,19
373	10	100	0,18
391	15	100	0,25
392	20	100	0,29
374	20	100	0,35
393	25	100	0,30
409	45	94	0,22
416	50	88	0,20
410	60	98	0,19
394	75	100	0,30
411	80	100	0,28
375	100	100	0,36
376	100	100	0,35
390	300	100	0,35

La faible influence du temps de vieillissement à une température donnée sur la viscosité et le rendement des polymères obtenus est conforme à ce que nous trouvons dans la littérature.

Il en est de même pour l'influence très notable de la température du vieillissement.

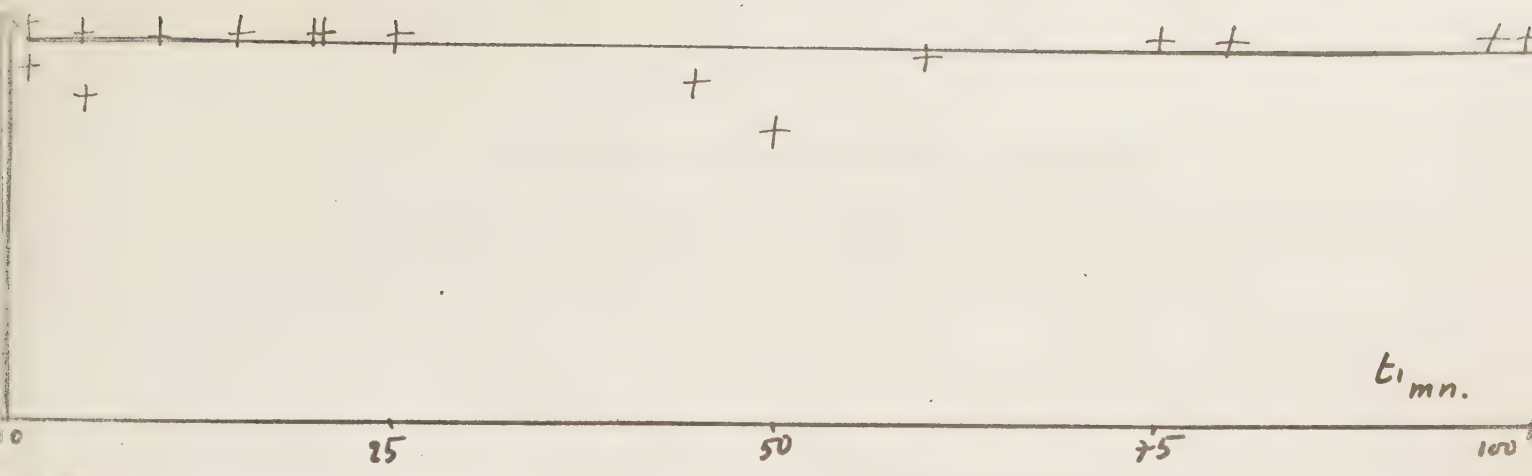
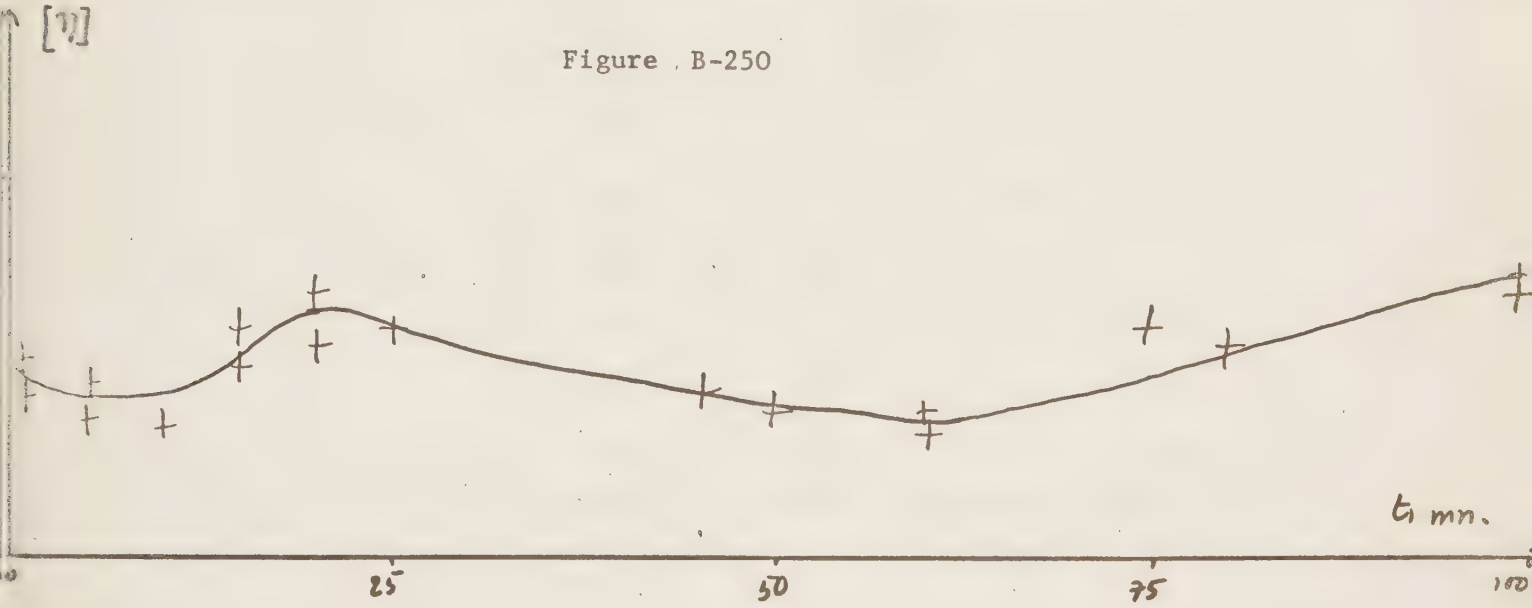


Figure B-250



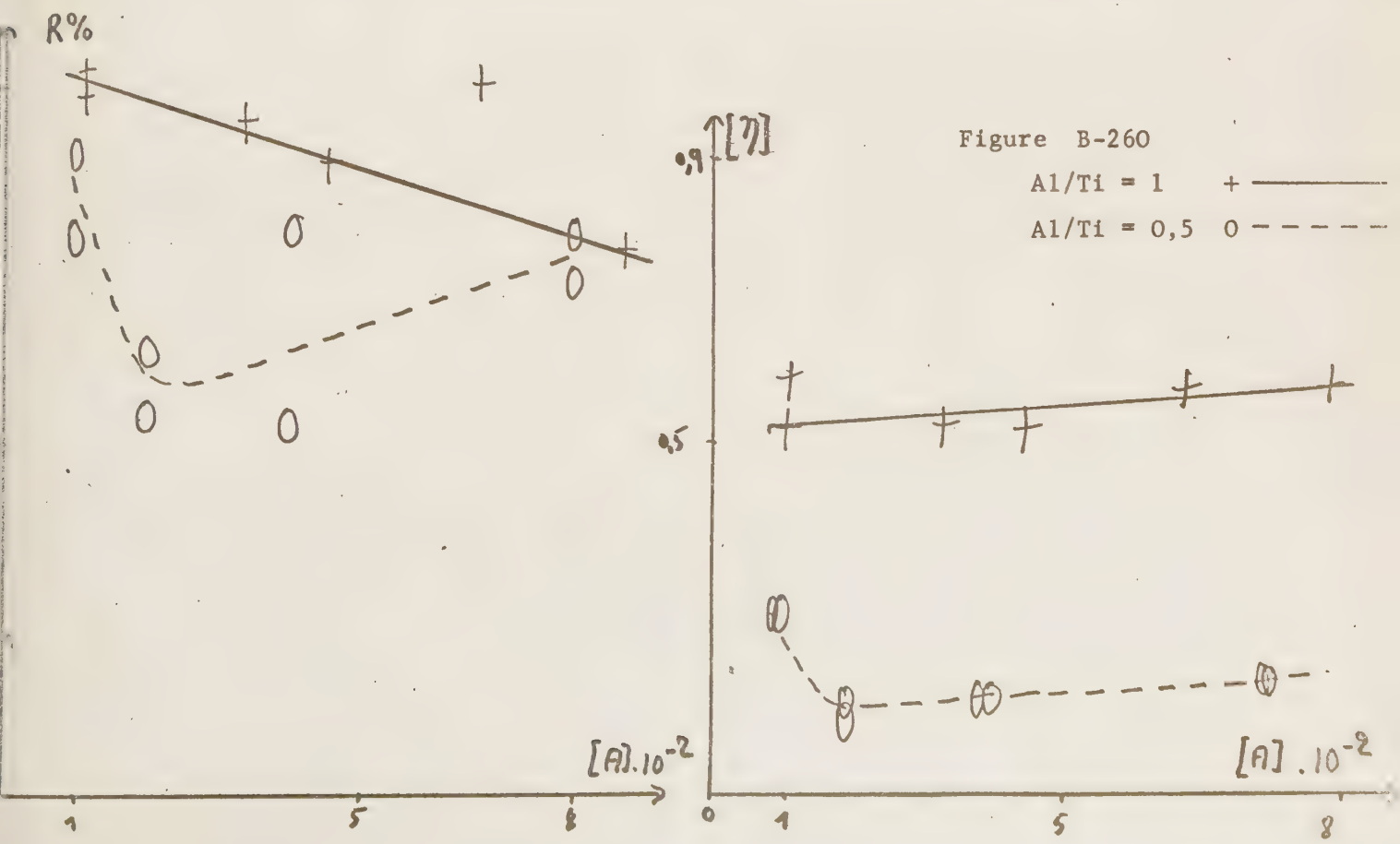


Figure B-260

Al/Ti = 1 +——————

Al/Ti = 0,5 O - - - - -

IV - G Influence de la concentration en amorceur

En opérant dans les conditions définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 260 et la figure B-260.

Tableau 260

a) $Al/Ti = 1$

Référence	$[A] .10^{-2}$	R %	$[\eta]$
284	1,1	97	0,50
328	1,1	100	0,57
300	3,3	94	0,51
301	4,5	88	0,51
302	6,7	100	0,58
287	8,9	75	0,58

b) $Al/Ti = 0,5$

Référence	$[A] .10^{-2}$	R %	$[\eta]$
242	1	88	0,25
246	1	77	0,25
241	2	61	0,08
245	2	51	0,11
240	4	78	0,13
244	4	51	0,13
243	8	77	0,14
247	8	71	0,15

IV - H Influence de la concentration en monomère

En opérant dans les conditions définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 270 et la figure B-270.

Tableau 270

Al/Ti = 1

Référence	[M]	R %	[η]
333	0,35	97	0,45
331	0,43	76	0,48
304	0,43	100	0,46
305	0,9	98	0,47
228	1,7	100	0,53
216	1,7	90	0,56
306	2,6	100	0,52
307	3,5	100	0,43

L'étude de l'influence des concentrations en monomère et en amorceur sur le rendement de la polymérisation et la viscosité intrinsèque du polymère obtenu, a été très peu étudiée dans le cas d'amorçage par les systèmes de Ziegler-Natta. Cela s'explique en partie par le fait que lorsque l'amorceur est hétérogène, ce qui est souvent le cas, sa concentration est très difficile à définir. Le problème le plus étudié semble plutôt être l'influence de la granulométrie de l'amorceur lorsqu'elle peut être déterminée.

Cependant, en polymérisation cationique, l'influence des concentrations en amorceur et en monomère a été étudiée presque systématiquement. Or, les résultats que nous obtenons pour l'influence de la concentration en monomère comme pour l'influence de la concentration en amorceur sont du type de ceux obtenus en polymérisation cationique

On peut signaler que, pour un amorceur de Ziegler-Natta, on cherche souvent à déterminer le rendement en polymère par gramme d'amorceur et par unité de temps. Cette étude présente un grand intérêt particulièrement lorsque le monomère est gazeux. Cependant nous avons pensé que, alors qu'elle aurait occasionné la consommation d'une grande quantité de monomère, cette étude sortait du cadre de ce travail.

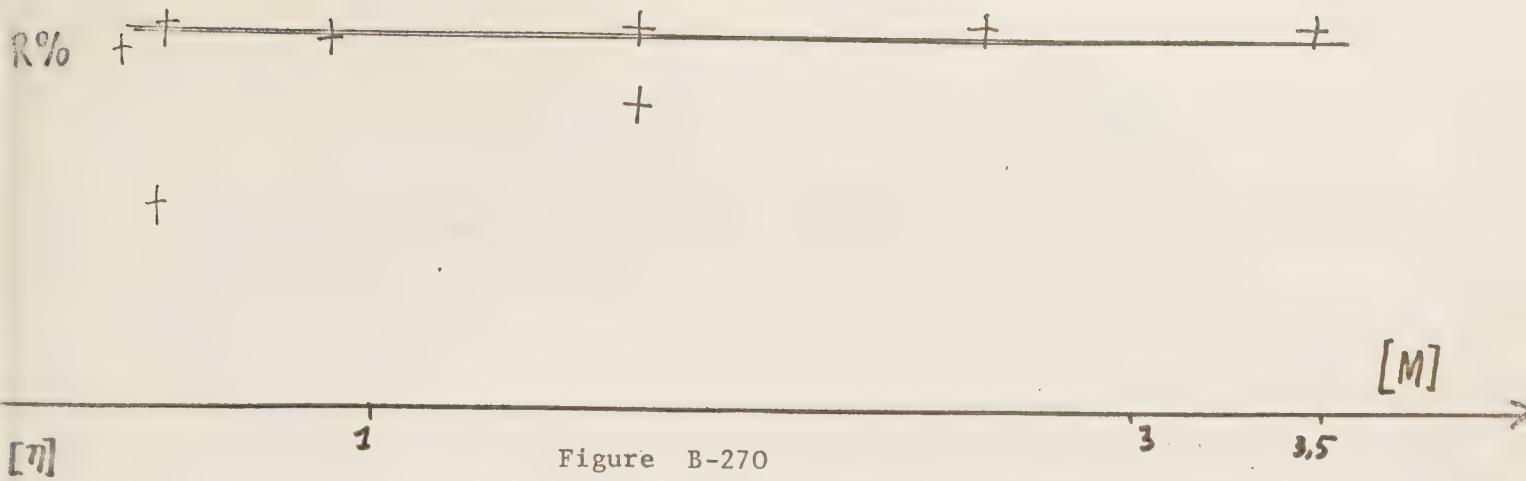
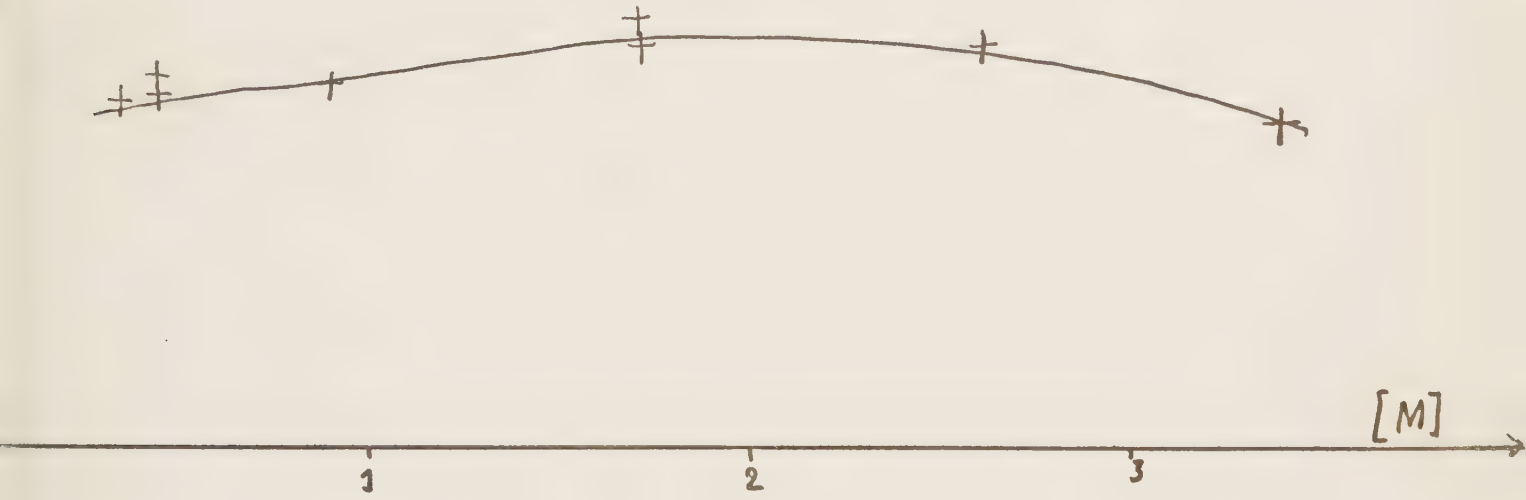


Figure B-270



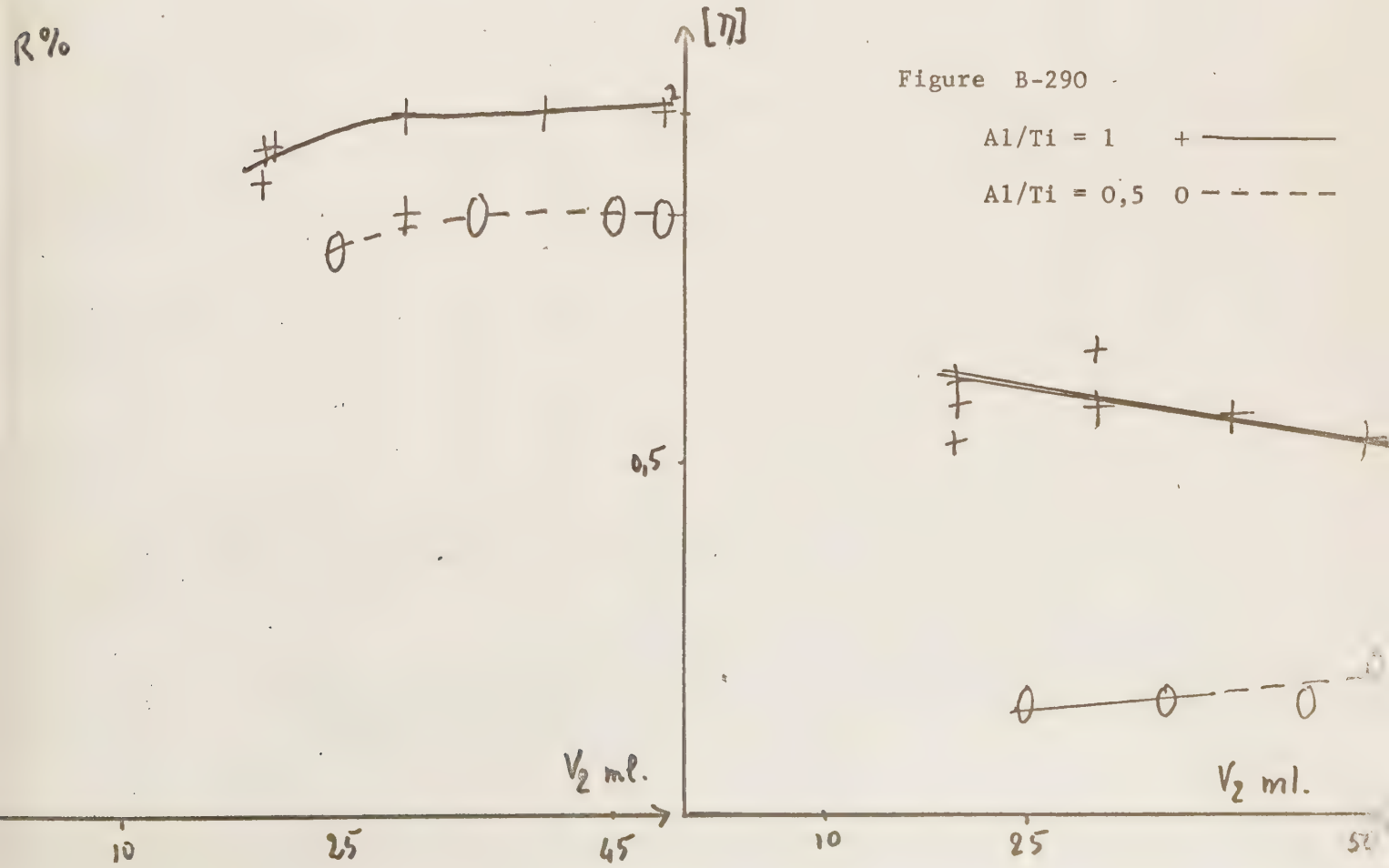


Figure B-290

Al/Ti = 1 +——————

Al/Ti = 0,5 o - - - - - -

IV - I Etude de l'influence du temps de polymérisation

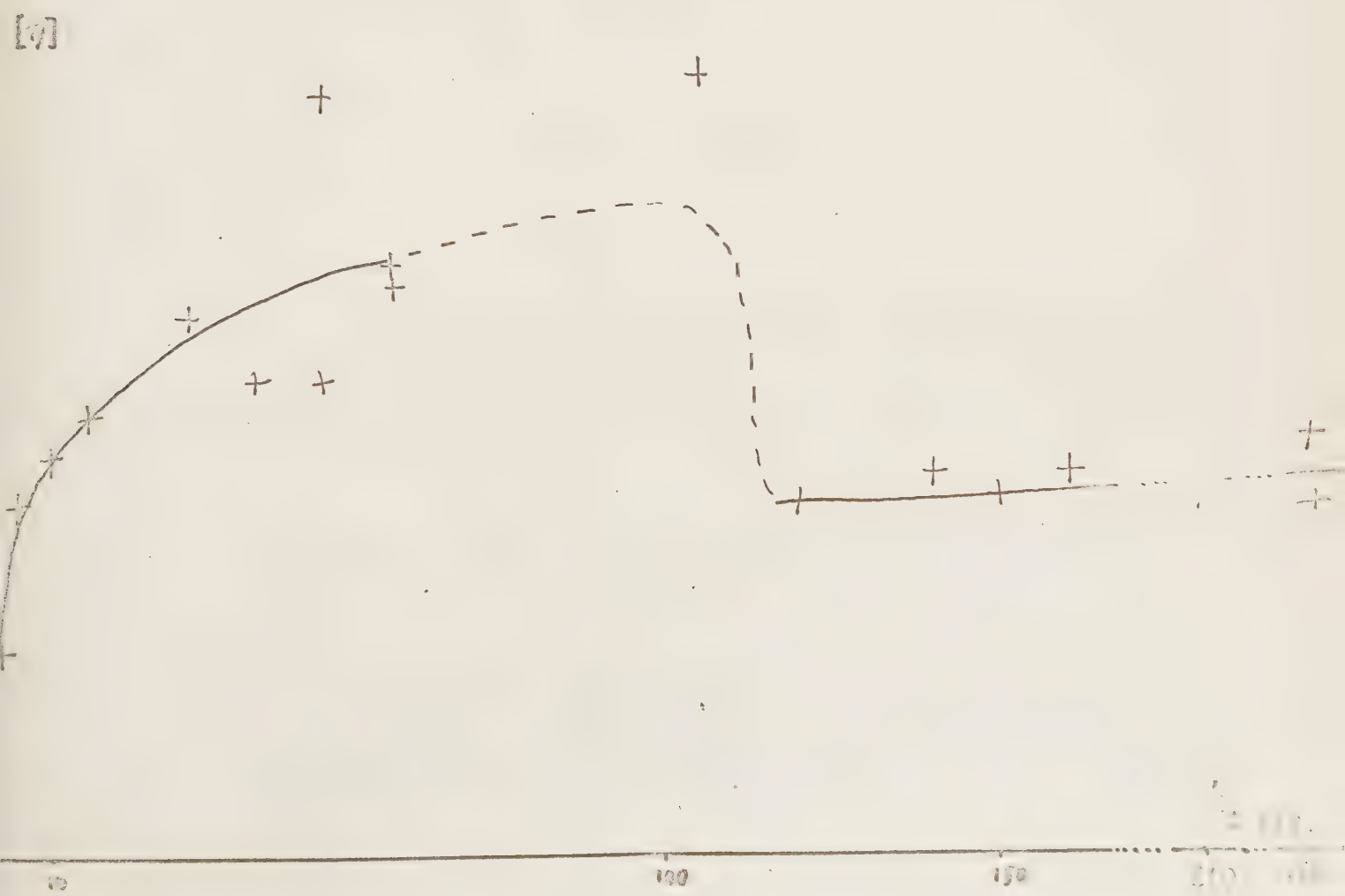
En opérant dans les conditions définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 280 et la figure B-280.

Tableau 280

Référence	t_2	R %	$[\eta]$
219	2,5	50	0,30
217	5	38	0,52
203	10	40	0,59
208	15	21	0,65
201	30	20	0,80
224	40	45	0,70
202	45	15	1,12
210	45	20	0,70
204	60	35	0,85
223	60	40	0,87
215	105	100	1,15
205	120	75	0,52
216	140	90	0,56
218	160	92	0,57
221	150	90	0,53
222	240	100	0,53
213	15 h	95	0,51
214	15 h	90	0,60

Le résultat que nous obtenons est extrêmement curieux. En effet, après seulement 2,5 mn de polymérisation, le rendement en polymère précipitable par le méthanol n'est que de 50 % et la viscosité intrinsèque $[\eta] = 0,30$. Ensuite le rendement décroît et la viscosité intrinsèque augmente.

Figure B-280



Après environ 100 mn, la viscosité ayant diminué et le rendement augmenté à nouveau, le phénomène se stabilise et le polymère obtenu a les caractéristiques suivantes : R % = 90 ; $[\eta] = 0,53$.

Aucune explication immédiate ne s'impose pour expliquer des résultats aussi surprenants. Il est d'ailleurs tout à fait possible que nous observions la superposition de plusieurs phénomènes.

Les premiers qui viennent à l'esprit sont :

- le vieillissement de l'amorceur ;
- la dépolymérisation ou des ruptures de chaînes, l'une ou l'autre intervenant obligatoirement.

a) Vieillissement de l'amorceur parce qu'on pourrait supposer que, après 10 mn de vieillissement, l'amorceur est encore susceptible d'évoluer. Mais cela contredirait toutes les autres expériences concernant notamment l'influence du temps et de la température de vieillissement déjà évoquées.

b) Dépolymérisation : Nous savons que le poly (α méthyl styrène) est susceptible de se dépolymériser soit par chauffage soit en présence d'amorceur.

L'étude de la dépolymérisation thermique a fait l'objet de nombreuses études (26), (27) et lors des essais thermogravimétriques que nous avons effectués sur nos échantillons, nous avons récupéré le monomère avec 100 % de rendement

En présence d'amorceur, les deux réactions suivantes coexistent :

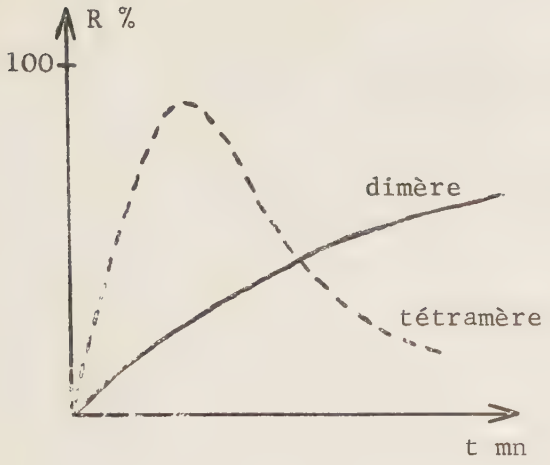
$$\sim M_j^* + M \xrightarrow{K_p} \sim M_{j+1}^*$$

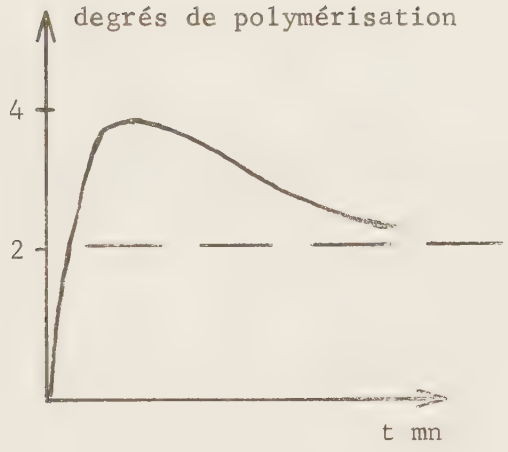
$$\sim M_{j+1}^* \xrightarrow{K_d} \sim M_j^* + M$$

Ces deux réactions coexistent simultanément, elles dépendent de l'amorceur et de la température (28). Lorsque la température est inférieure à la température plafond : $K_p > K_d$ (29). Mais ces valeurs sont inversées lorsque le système est au-dessus de la température plafond qui est de l'ordre de 61°C dans le cas de l'α méthyl styrène et pour les conditions où nous opérons (30).

Etant donné que notre polymérisation a lieu à température sensiblement constante, les deux réactions devraient coexister en permanence, la seconde ralentissant la polymérisation mais ne provoquant pas de brusque dépolymérisation.

Lors de la dimérisation anionique de l'α méthyl styrène, Lee & Coll. (31) ont trouvé que l'on obtenait au bout de quelques minutes 100 % de tétramère, mais que ce tétramère se transformait progressivement en dimère par une réaction plus lente. Le degré de polymérisation, qui est de 4 au bout de 25 mn, va décroître et tendre vers 2.





Lors de l'étude de la polymérisation cationique du triméthyl -2,4,6 styrène (solvant: chlorure de méthylène ; amorceur : tétrachlorure de titane) Zwegers (32) a obtenu comme variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la durée de polymérisation une augmentation suivie d'une diminution et d'une nouvelle augmentation. Par contre, le rendement qui était de 100 % après 1 minute n'a plus évolué après ce temps.

Enfin Cheradame (33) a obtenu, en étudiant l'influence du temps de contact pour la polymérisation de l'α méthyl styrène amorcée par $TiCl_4$ un résultat semblable au nôtre.

Seule une étude comparée de fractionnement et de résonance magnétique nucléaire pourrait peut-être apporter une explication à ce phénomène.

IV - J Influence de la quantité de solvant au cours de la polymérisation

En opérant dans les conditions définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 290 et la figure B-290.

Tableau 290

Référence	V_2	Al/Ti	R %	$[\eta]$
312	20	1	95	0,53
337	20	1	90	0,61
341	20	1	95	0,59
338	30	1	85	0,66
313	30	1	100	0,58
343	40	1	100	0,57
222	50	1	100	0,53
236	25	0,5	80	0,15
237	35	0,5	85	0,15
238	45	0,5	85	0,15
252	50	0,5	85	0,20
239	60	0,5	95	0,20

IV - K Influence d'inhibiteurs sur le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'α méthyl styrène

Lorsque au cours d'une polymérisation cationique on introduit avec le monomère une base (au sens de Lewis ou de Brownstedt), la polymérisation est inhibée. Si on ajoute au contraire un acide, il pourra soit jouer le rôle d'un coamorceur (34) et dans ce cas il peut même parfois améliorer le rendement et la masse moléculaire, soit se conduire simplement comme une impureté et dans ce cas il pourra faire baisser la viscosité.

Nous avons en conséquence testé le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ par ce procédé en introduisant après le vieillissement et juste avant le monomère un acide puis une base.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes et obtenu les résultats consignés dans le tableau 295.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 20°C$; $t_1 = 10$ mn ; Al/Ti = 1 ; $[TiCl_4] = 0{,}04\ M.l^{-1}$; $V_1 = 5$ ml

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 200$ mn ; $[M] = 0{,}8\ M.l^{-1}$; $V_2 = 50$ ml

Tableau 295

Référence	Impureté ajoutée	R %	$[\eta]$
445	aucune	100	0,45
446	acide acétique : $0{,}02\ M.l^{-1}$	100	0,43
447	pyridine : $0{,}02\ M.l^{-1}$	traces	---

C'est-à-dire que l'introduction d'acide acétique n'a eu à peu près aucune influence alors que l'introduction de pyridine a empêché la polymérisation.

Ce comportement laisse naturellement supposer que le mécanisme de polymérisation de cet amorceur est du type cationique. Mais cette seule expérience ne permet pas de conclure.

Cas particulier de l'eau

En opérant dans les mêmes conditions de vieillissement et de polymérisation que précédemment, nous avons étudié l'influence de l'eau en fonction du moment où elle est introduite. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Référence	$[H_2O]$	Moment d'introduction	R %	$[\eta]$
445	0	---	100	0,45
452	0,04	au début du vieillissement	50	0,13
448	0,04	juste avant l'introduction du monomère	100	0,28

L'eau a donc un effet inhibiteur d'autant plus important qu'elle est introduite plus tôt.

Chapitre V

Etude de la polymérisation de l'indène par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$

Comme nous l'avions fait pour l'α méthyl styrène, nous allons étudier l'influence sur la polymérisation de l'indène par ce système d'amorceur des facteurs suivants :

- Rapport Al/Ti
- Temps (t_1) et température (θ_1) de vieillissement.

Les conditions opératoires ont été, sauf précision contraire, les suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 6 ml ; $[TiCl_4]$ = Cte = 0,032 $M.l^{-1}$
Al/Ti = 2,5

Polymérisation :
t_2 = 10 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,39 $M.l^{-1}$

V - A Influence du rapport Al/Ti

1) En opérant dans les conditions générales définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 310 et la figure B-310.

Tableau 310

Référence	Al/Ti	R %	$[\eta]$
621	0,5	100	0,83
625	0,5	96	0,86
622	1,0	100	0,83
626	1,0	97	0,89
614	1,5	55	0,70
618	1,5	47	0,47
627	1,5	35	0,55
619	2	65	0,51
628	2	44	0,56
633	2,25	64	0,56
616	2,5	55	0,46
620	2,5	53	0,55
629	2,5	52	0,55
634	2,75	50	0,50
617	3	40	0,62
623	3	40	---
630	3	34	0,40
631	3,5	38	0,51
635	3,5	40	0,44
632	4,5	20	---

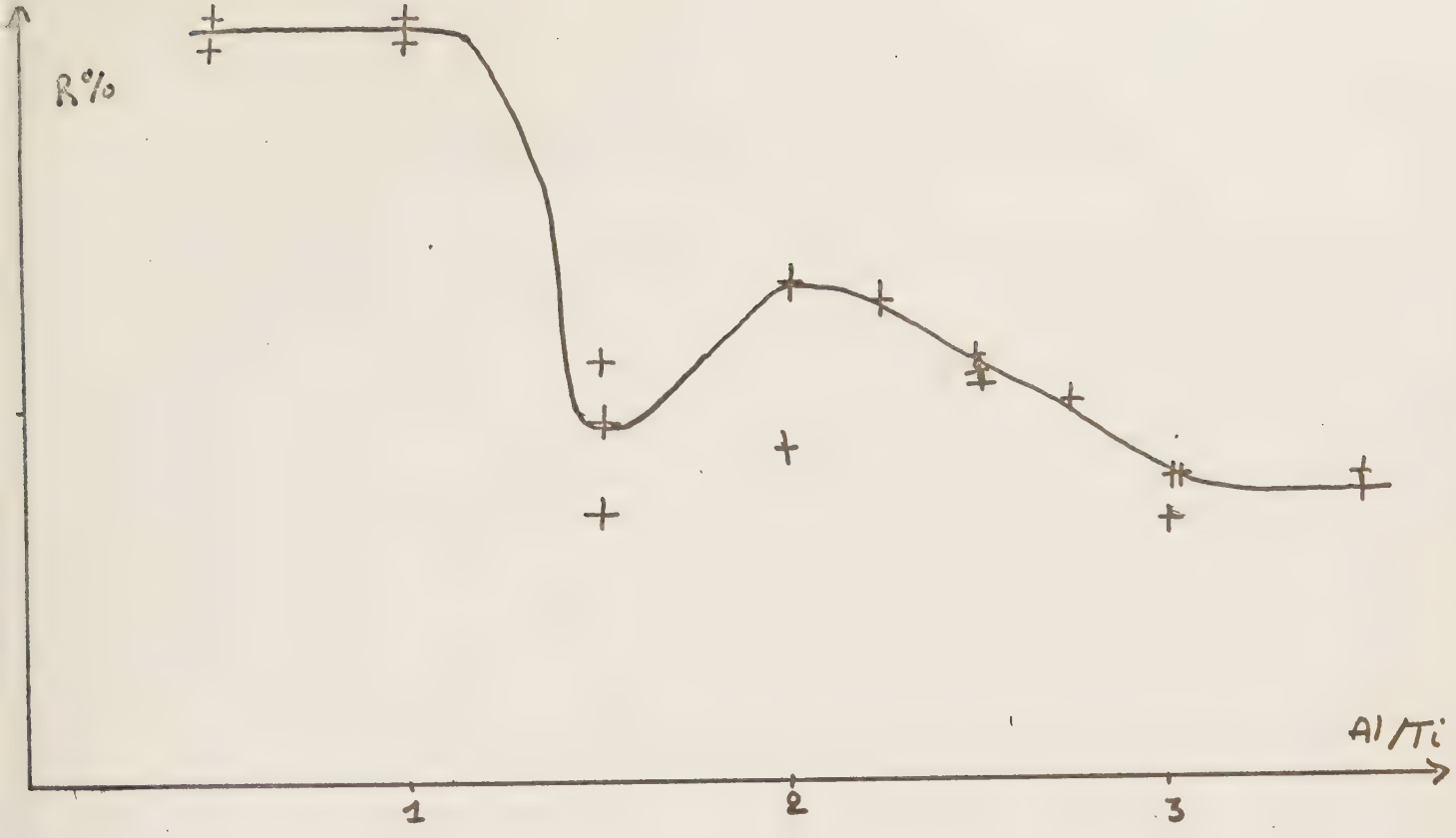
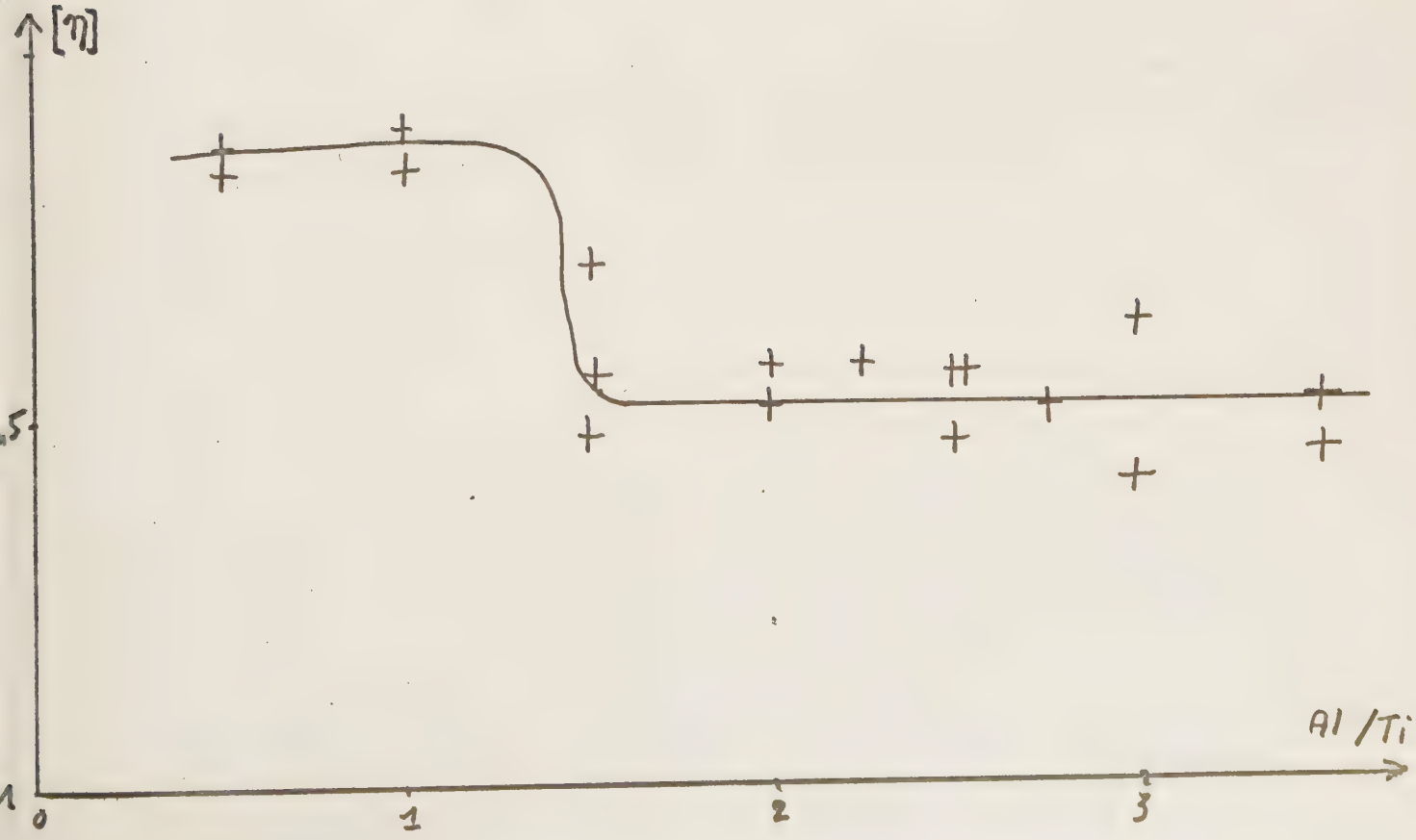


Figure B-310



2) En opérant dans les conditions générales définies précédemment, mais avec cette fois-ci :

$$\theta_2 = 3°C$$

Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 320 et la figure B-320.

Tableau 320

Référence	Al/Ti	R %	$[\eta]$
51	0	100	0,26
48	0,5	100	0,40
49	1	100	0,51
50	1,5	80	0,46
53	2	40	0,45
52	3	25	0,45
54	3	25	0,45
55	4	20	0,35
56	6	2,5	0,30

Nous constatons que les courbes donnant la viscosité intrinsèque des polymères obtenus à -65°C ou à 3°C sont assez semblables : maximum vers Al/Ti = 1 puis la viscosité décroît lorsque Al/Ti augmente mais en marquant un palier autour de Al/Ti = 2,5

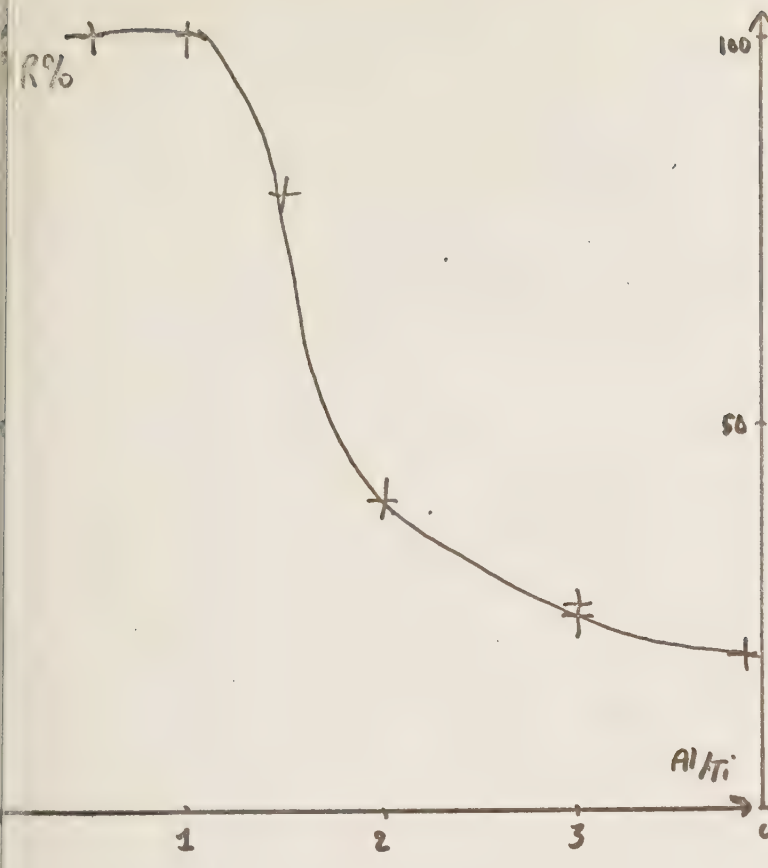


Fig. B-320

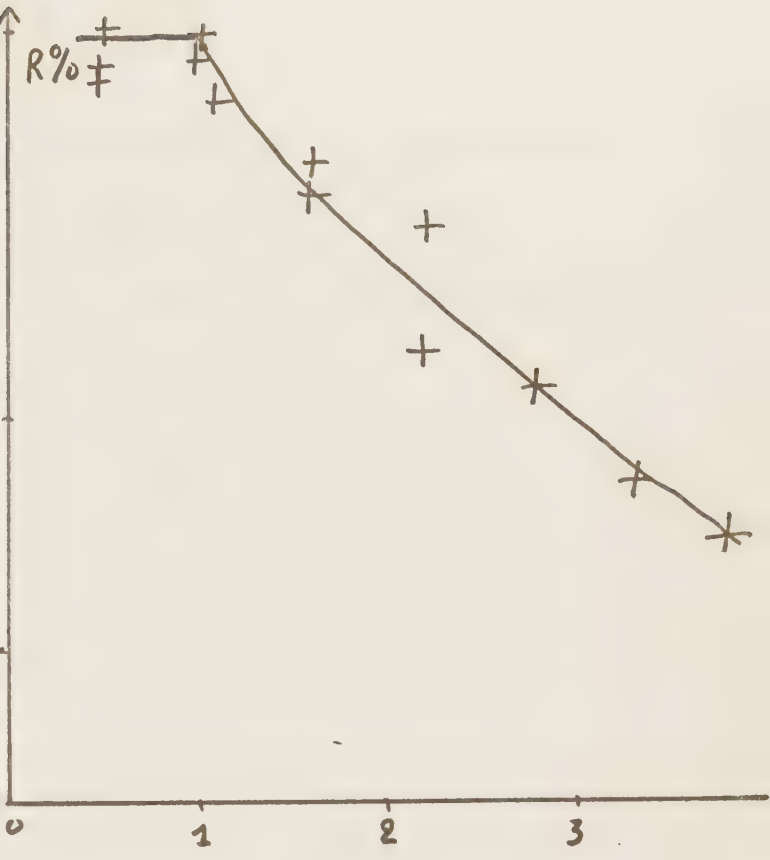
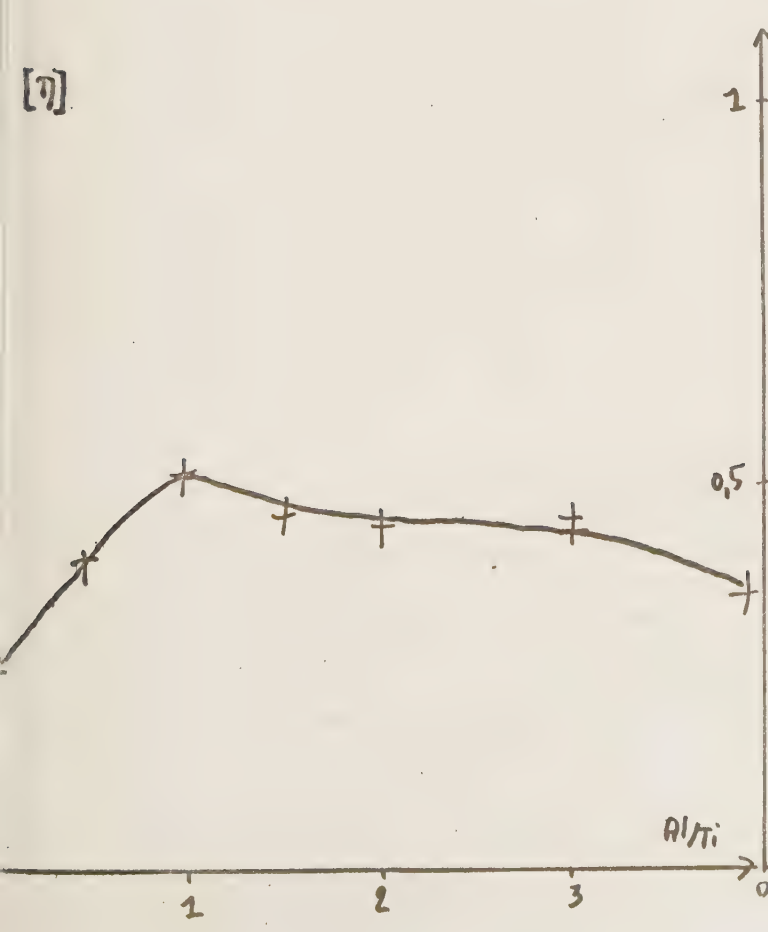


Fig. B-330



3) En opérant dans les mêmes conditions que précédemment mais avec cette fois-ci :

$$\theta_2 = 20°C$$

nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 330 et la figure B-330.

Tableau 330

Référence	Al/Ti	R %	$[\eta]$
670	0,56	93	0,26
674	0,56	100	0,23
681	0,56	95	0,24
675	1,0	96	0,40
682	1,0	99	0,40
671	1,1	91	0,45
672	1,6		0,40
676	1,6	83	0,41
683	1,6	80	0,39
673	2,2	59	0,32
677	2,2	76	0,33
678	2,8	54	0,32
679	3,3	42	0,24
680	3,8	35	0,18

Nous constatons que, quelle que soit la température à laquelle est menée la polymérisation, nous obtenons un maximum d'activité pour un rapport Al/Ti de l'ordre de 1. Or pour de nombreux auteurs, la polymérisation est alors ionique. Danusso (37) pense que dans ces conditions, la polymérisation est similaire mais non identique à celle obtenue avec $TiCl_4$ pur.

Les trois courbes que nous présentons ne peuvent que confirmer cette hypothèse

V - B Influence du temps de vieillissement de l'amorceur à 20°C

En opérant dans les conditions générales définies précédemment, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 340 et la figure B-340.

Tableau 340

Référence	t_1	R %	$[\eta]$
691	10 s	55	0,81
692	1 mn	74	0,80
696	1	91	0,67
697	5	85	0,70
700	30	69	0,69
693	10	59	0,59
699	30	57	0,57
694	20	50	0,61
698	20	77	0,68

Contrairement à ce qui est généralement observé, nous constatons que, à cette température, l'amorceur se détériore rapidement. Nous voyons en effet la viscosité et le rendement du polymère obtenu décroître dans des proportions notables.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Natta & Coll. (38) avec ce système comme amorceur de la polymérisation du propylène.

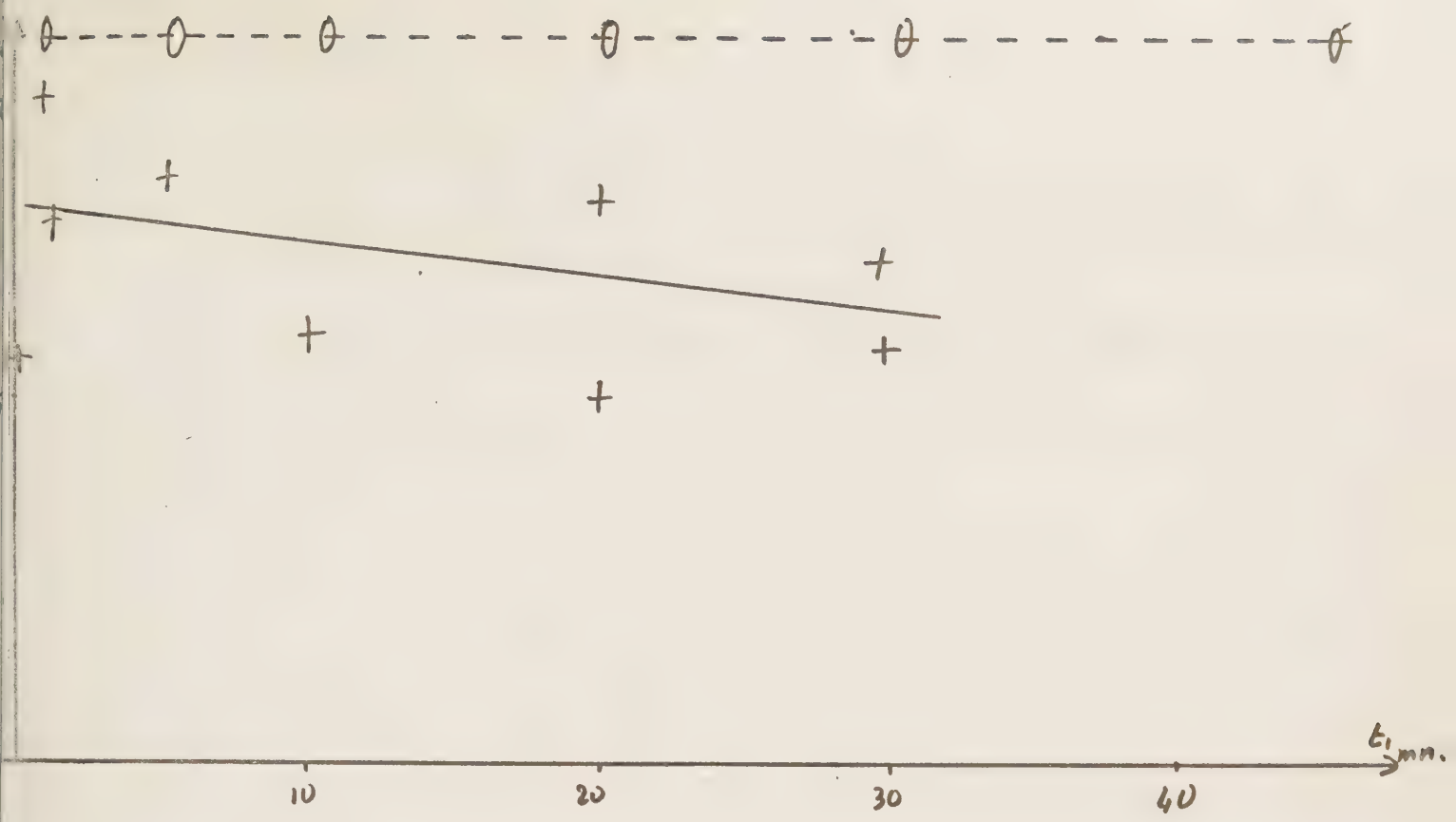
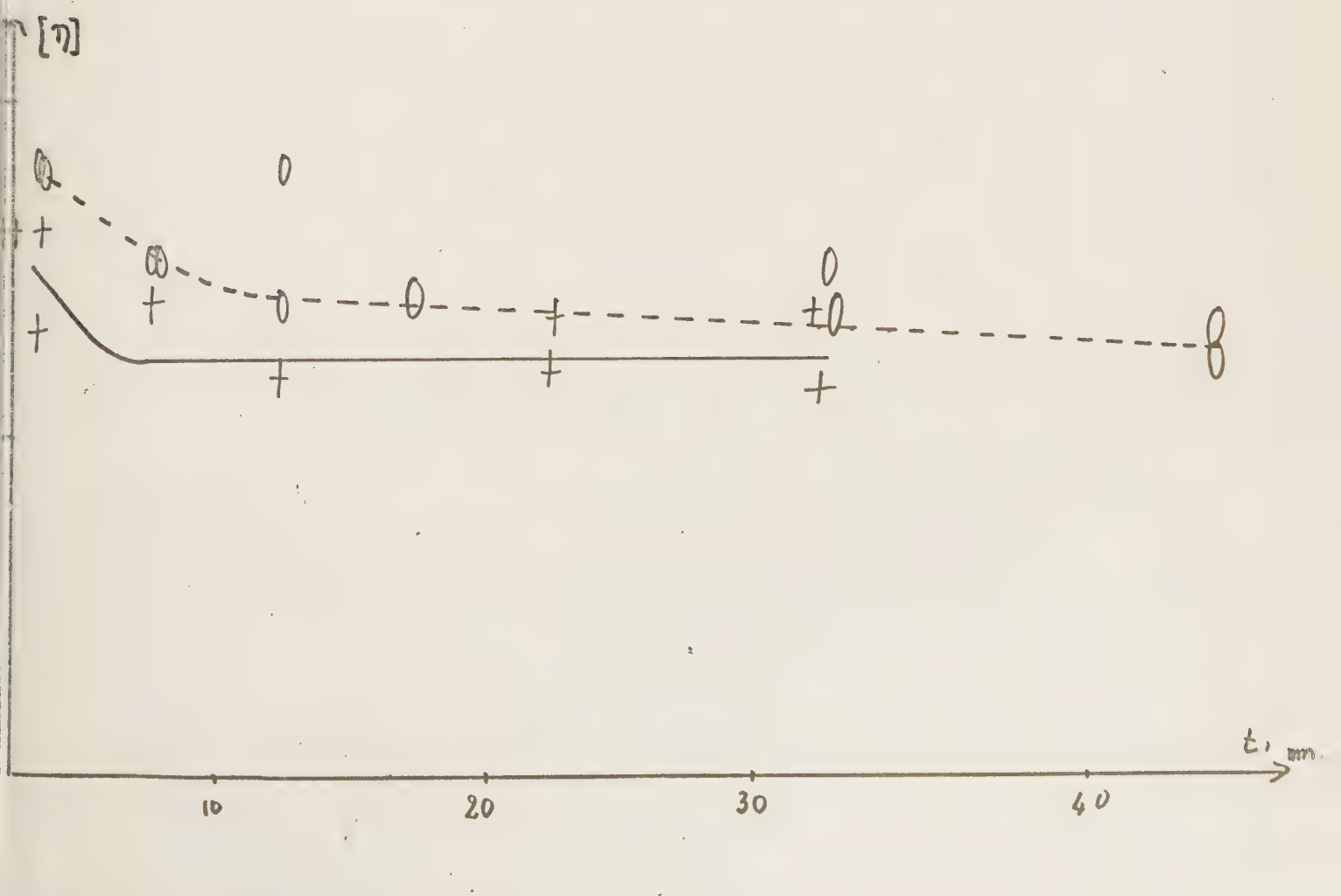


Figure B-340 θ_1 = 20°C + ————

Figure B-350 θ_1 = -65°C o - - - - - -



V - C Influence du temps de vieillissement de l'amorceur à -65°C

En opérant dans les conditions générales définies précédemment, mais avec cette fois-ci :

$$\theta_1 = -65°C$$

nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 350 et la figure B-350.

Dans tous les cas le rendement a été de 100 %.

Tableau 350

Référence	t_1	$[\eta]$
723	1 mn	0,90
724	1	0,89
720	5	0,76
721	5	0,76
722	10	0,69
725	10	0,90
726	15	0,71
727	30	0,77
728	30	0,69
729	45	0,61
730	45	0,65

Nous observons ici aussi une diminution sensible de la viscosité intrinsèque du polymère obtenu avec le temps de vieillissement. Mais l'influence est beaucoup moins marquée à cette température qu'elle ne l'était à 20°C.

Chapitre VI

Etude de la polymérisation de l'indène par des amorceurs de Ziegler-Natta

VI - A Etude de la polymérisation de l'indène par un amorceur simple

Nous avons regroupé dans cette rubrique les résultats concernant les polymérisations de l'indène amorcées par un seul des constituants utilisés dans les systèmes décrits par ailleurs.

Solvant : chlorure de méthylène

$[M] = 0,4\ M.l^{-1}$

Nous avons obtenu les résultats donnés par le tableau 400.

Tableau 400

Référence	Amorceur	[A]	θ_2	t_2	R %	$[\eta]$
851	$TiCl_4$	0,03	-65	5	100	1,26
852	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,03	-65	10	38	---
853	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,03	-65	120	100	0,96
810	$SnCl_4$	0,03	-65	10	16	---
	$(CH_3)_3CCl$	Dans tous les cas			0	---
	$Al(C_2H_5)_3$				0	---
	$Al(CH_2\text{-}CH(CH_3)_2)_3$				0	---

VI - B Etude du système $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 405.

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\Theta_1 = 20°C$; $t_1 = 10$ mn ; $\left[Al(C_2H_5)_3\right] = 0,04\ M.l^{-1}$

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $\left[M\right] = 0,8\ M.l^{-1}$

Tableau 405

Référence	Al/H_2O	t_2	R %
661	0,5	10 mn	0
662	1	10 mn	0
663	1,5	10 mn	0
664	1	15 h	< 5
665	1,5	15 h	< 5

Nous avons donc pu par ce système amorcer la polymérisation de l'indène, ce qui prouve que l'eau, agissant sur le triéthylaluminium peut le transformer en une forme active en polymérisation. Mais les rendements obtenus sont aussi faibles que ceux obtenus dans les mêmes conditions avec l'α méthyl styrène. (tableau 110)

VI - C Etude du système $Al(C_2H_5)_3 - VCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène, en fonction du rapport Al/V

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 410 et la figure B-410.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[VCl_4]$ = Cte = 0,035 $M.l^{-1}$

Polymérisation :
t_2 = 10 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,26 $M.l^{-1}$

Tableau 410

Référence	Al/V	R %	$[\eta]$
784	0	100	0,15
785	0	100	0,15
773	0,1	94	0,31
777	0,19	100	0,73
769	0,38	100	0,95
778	0,57	100	0,46
770	0,76	100	0,80
779	0,95	100	0,84
780	1,10	98	0,63
781	1,3	89	0,56
771	1,5	26	0,55
782	1,5	35	0,55
783	2,3	22	---
772	3	---	---

Ces résultats sont très voisins de ceux obtenus pour ce système avec d'autres monomères. En particulier, Arnaud & Coll.étudiant ce système comme amorceur de la polymérisation du styrène, trouvèrent des courbes ayant la même allure que les nôtres. Mais ils obtenaient dans tous les cas un rendement plus faible que nous ; et ils obtenaient un maximum de viscosité pour un rapport Al/Ti de 3. (35)

Ces résultats sont par contre assez différents de ceux que nous avons obtenus avec l'α méthyl styrène (tableau 130).

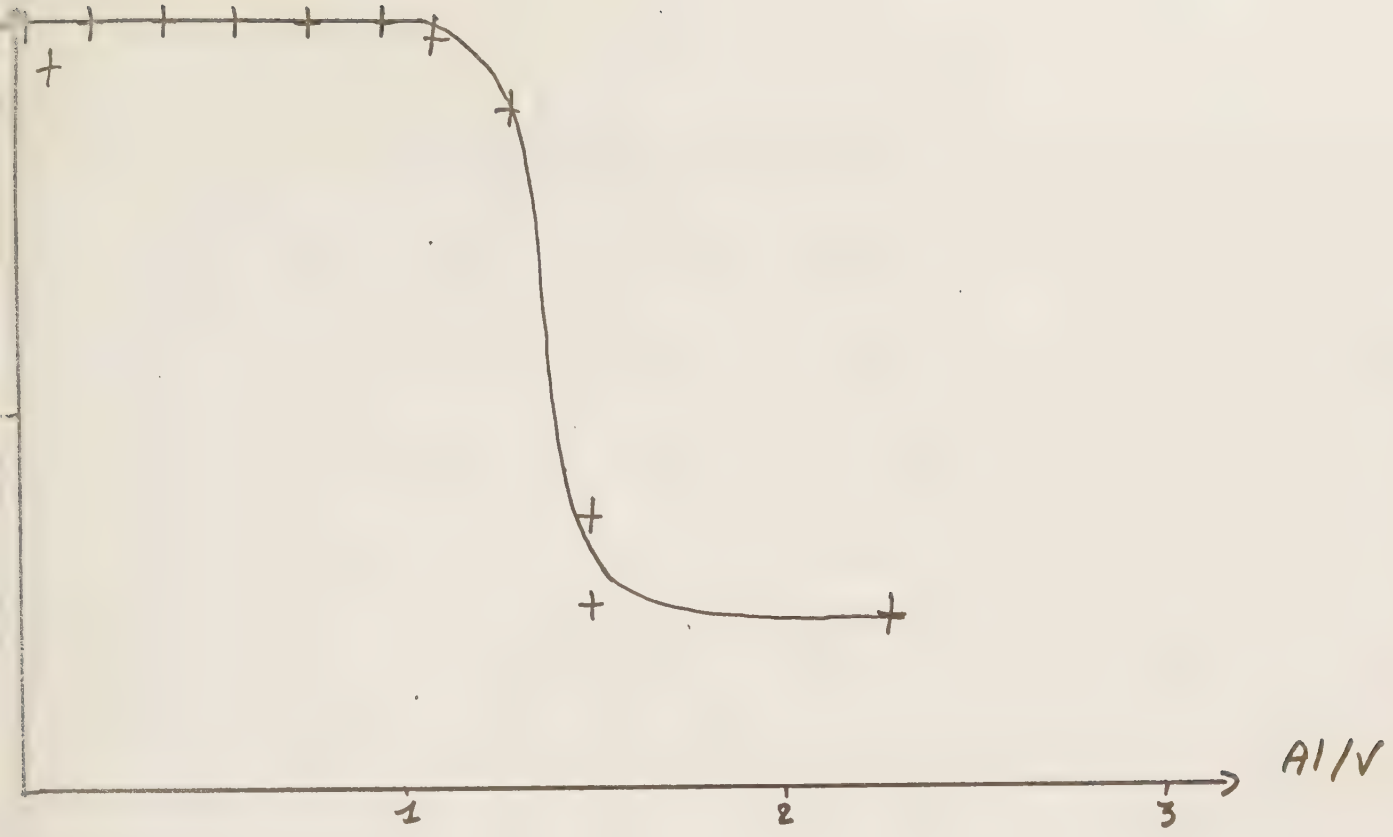
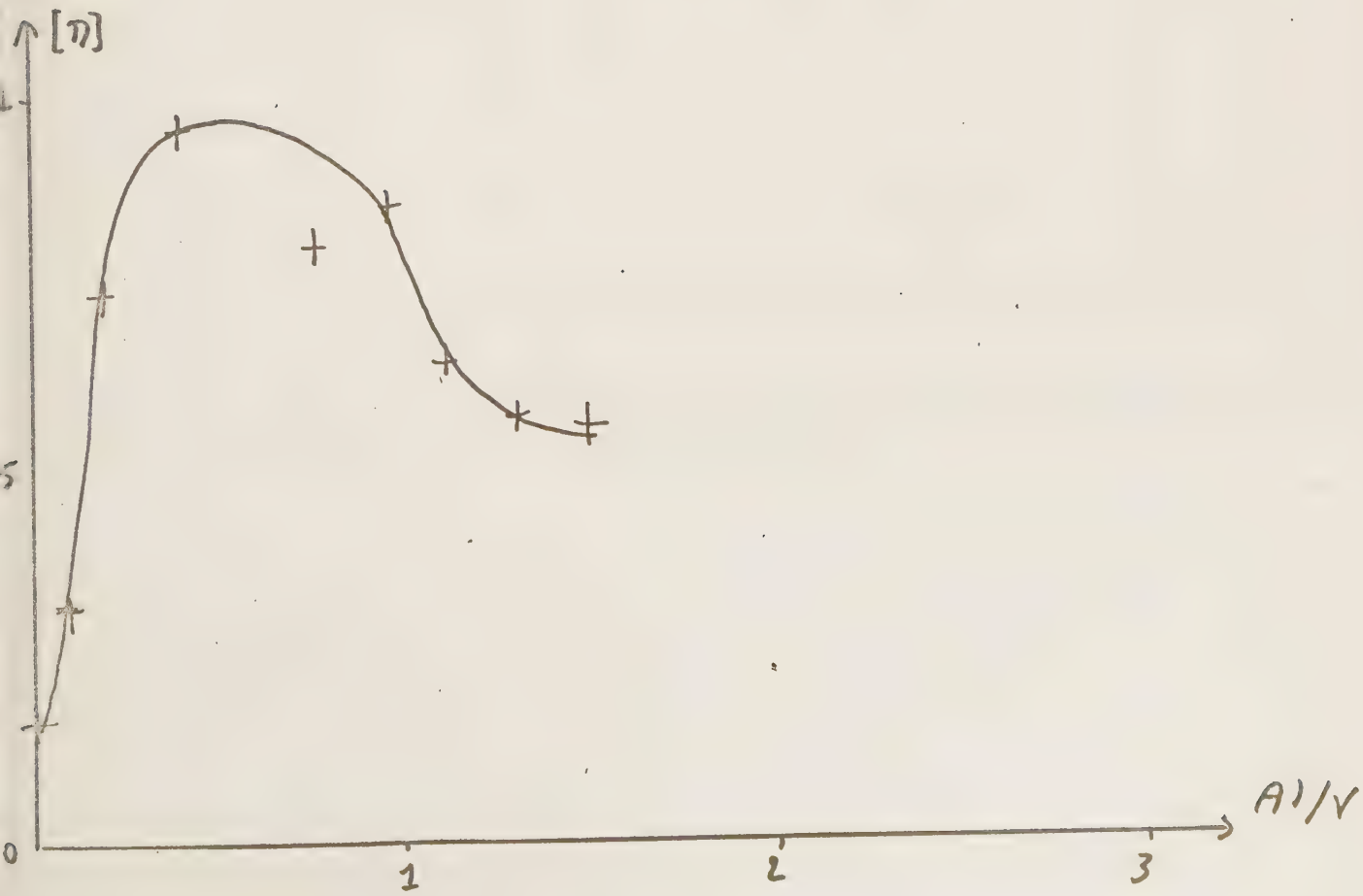


Figure B-410



VI - D Etude du système $Al\left[CH_2CH(CH_3)_2\right]_3 - VCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène, en fonction du rapport Al/V

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 420 et la figure B-420.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[VCl_4]$ = Cte = 0,035 $M.l^{-1}$

Polymérisation :
t_2 = 10 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,26 $M.l^{-1}$

Tableau 420

Référence	Al/V	R %	$[\eta]$
784	0	100	0,15
785	0	100	0,15
811	0,5	89	0,20
815	0,5	95	0,22
816	1	91	0,30
812	1,1	70	0,45
813	1,5	30	---
817	1,5	34	---
814	2	34	---

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Arnaud & Coll. (35) sur le styrène à 40°C dans le toluène.

La diminution du rendement que nous observons pour $0 < \frac{Al}{V} < 1$ est beaucoup moins marquée que dans le cas où le monomère étudié était l'α méthyl styrène (tableau 140).

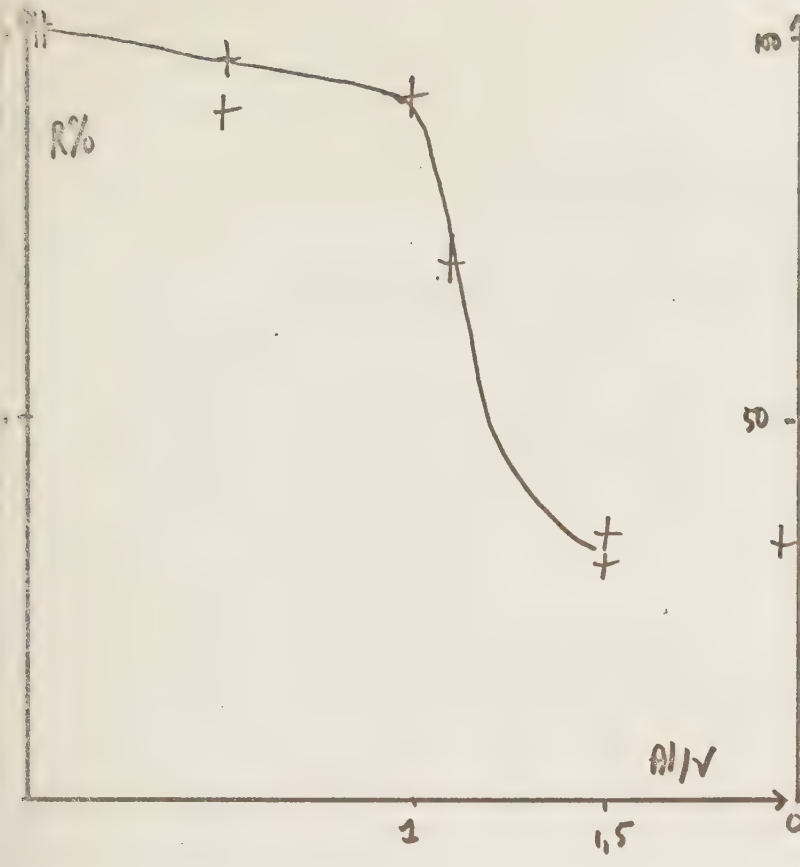


Figure B-420

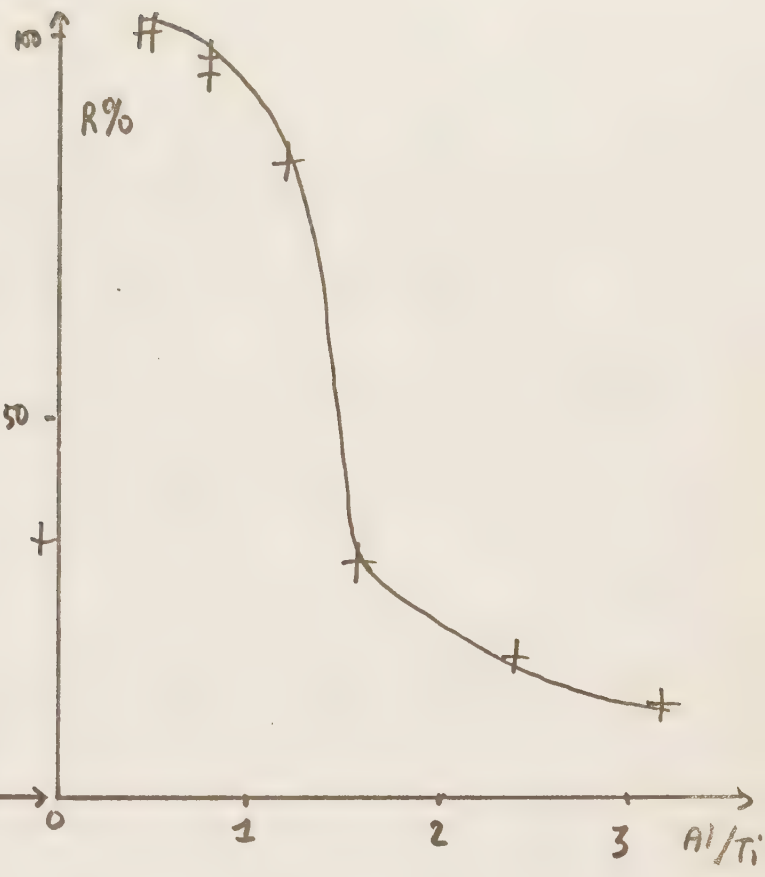
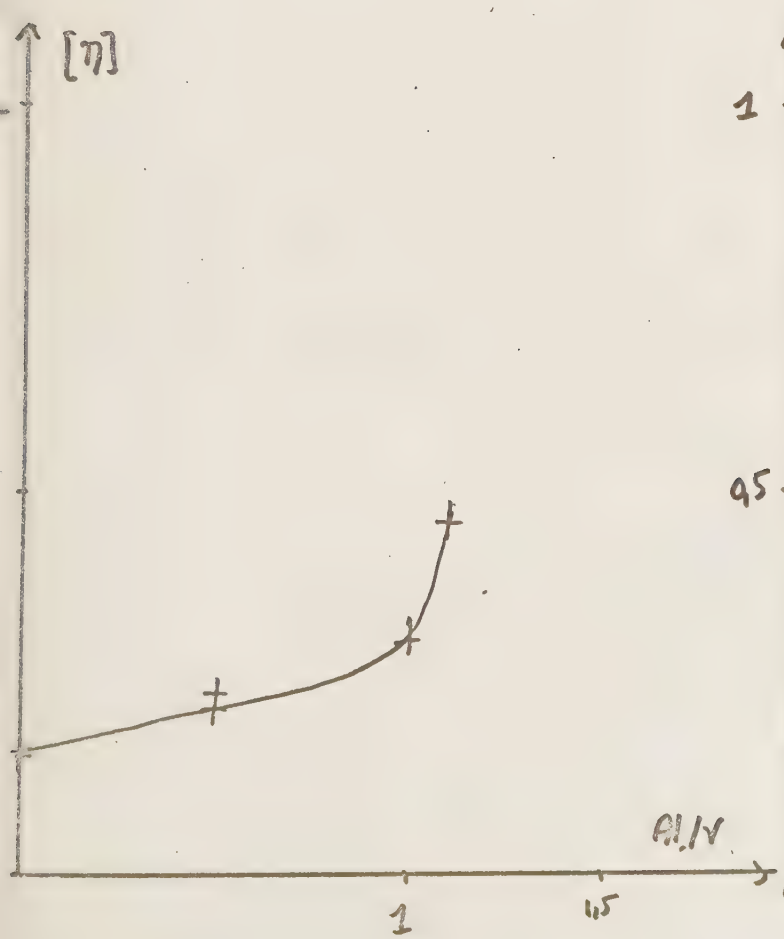
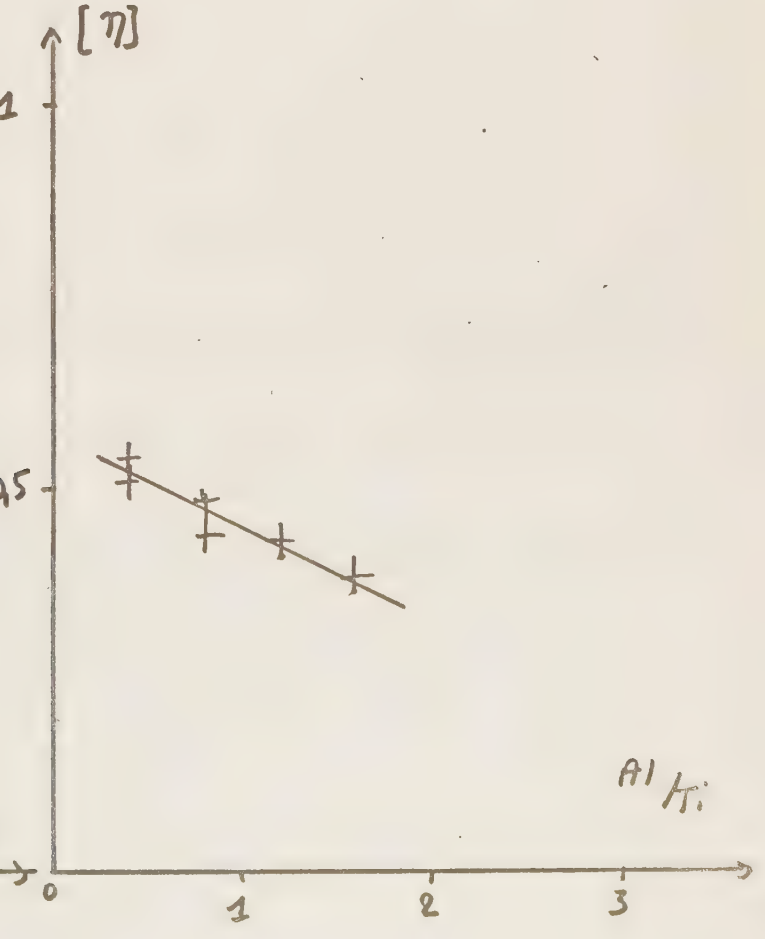


Figure B-430





VI - E Etude du système $Al\left[CH_2 - CH(CH_3)_2\right]_3 - TiCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène en fonction du rapport Al/Ti

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 430 et la figure B-430.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[TiCl_4]$ = Cte = 0,032 $M.l^{-1}$

Polymérisation :
t_2 = 10 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,39 $M.l^{-1}$

Tableau 430

Référence	Al/Ti	R %	$[\eta]$
636	0,4	100	0,53
643	0,4	100	0,50
637	0,8	97	0,48
644	0,8	95	0,43
645	1,2	83	0,43
639	1,6	31	0,38
640	1,6	24	---
641	2,4	18	---
642	3,2	12	---

Nous obtenons ici une évolution du rendement de la viscosité des polymères obtenus d'allure beaucoup plus simple que dans le cas du système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$.

Nous n'obtenons plus l'allure générale maintes fois décrite avec un maximum du rendement vers Al/Ti = 1.

Bien que l'aspect général soit assez semblable, nous n'obtenons pas le même type de résultat que lorsque le monomère étudié était l'α méthyl styrène. (tableau 150)

VI - F Etude du système $Al(C_2H_5)_3 - SnCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène, en fonction du rapport Al/Sn

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 440 et la figure B-440.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[SnCl_4]$ = Cte = 0,055 $M.l^{-1}$

Polymérisation :
t_2 = 10 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,26 $M.l^{-1}$

Tableau 440

Référence	Al/Sn	R %	$[\eta]$
810	0	16	---
786	0,5	100	0,80
790	0,5	100	0,76
787	1	100	1,05
791	1	97	1,17
788	1,5	100	0,79
794	1,5	95	1,0
789	2	98	0,92
792	2	97	0,91
795	3	100	0,78
796	3	100	0,77
806	3,5	80	0,33
809	3,5	83	0,33
807	4	52	0,22

Si l'évolution de la viscosité a l'allure généralement observée, la constance du rendement fait plutôt penser aux courbes obtenues avec des alkylaluminium halogénés tel $Al(C_2H_5)_2Cl$.

Notons que le système est beaucoup plus actif que $SnCl_4$ seul puis qu'avec cet amorceur dans les mêmes conditions, nous n'obtenons que 16 % de rendement.

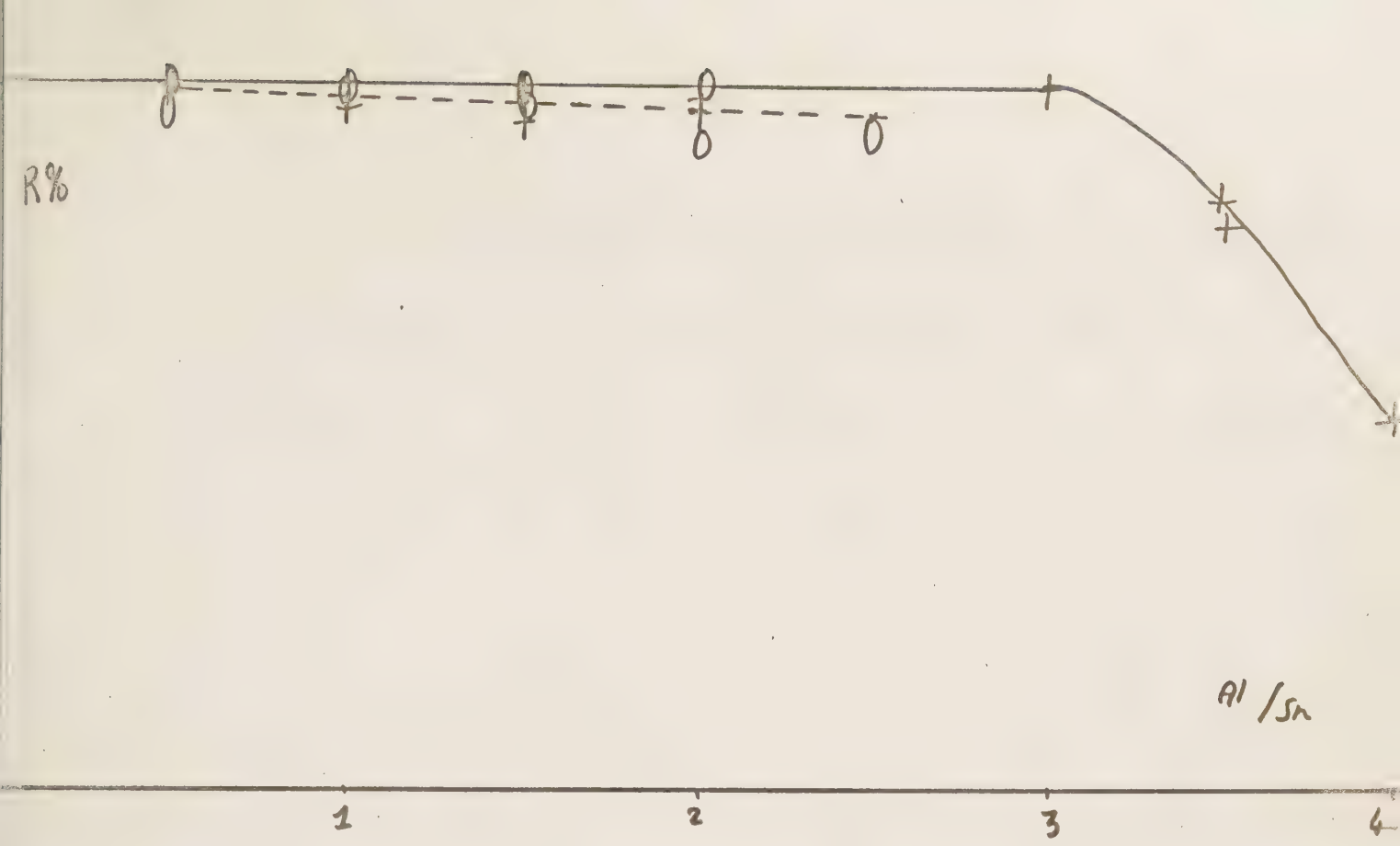
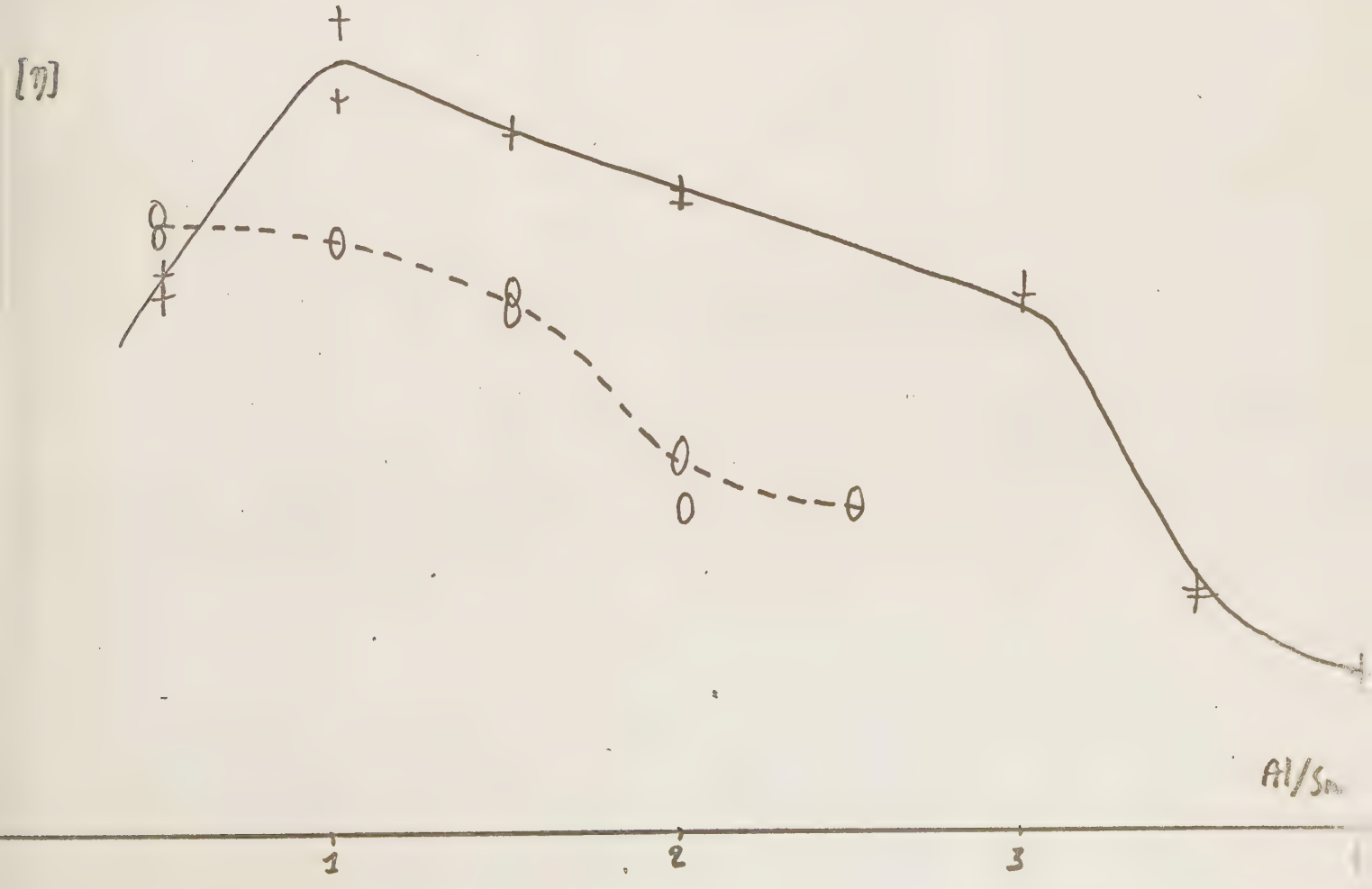


Figure B-440 $Al(C_2H_5)_3, SnCl_4$ + ————

Figure B-450 $Al\ [CH_2 - CH(CH_3)_2]_3, SnCl_4$ o - - - - - -



VI - G Etude du système $Al\left[CH_2 - CH(CH_3)_2\right]_3 - SnCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène en fonction du rapport Al/Sn

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 450 et la figure B-450.

Vieillissement de l'amorceur :

$t_1 = 10$ mn ; $\theta_1 = 20°C$; $V_1 = 27$ ml ; $\left[SnCl_4\right] = Cte = 0,055\ M.l^{-1}$

Polymérisation :

$t_2 = 10$ mn ; $\theta_2 = -65°C$; $V_2 = 30$ ml ; $\left[M\right] = 0,26\ M.l^{-1}$

Tableau 450

Référence	Al/Sn	R %	$[\eta]$
810	0	16	---
797	0,5	95	0,86
801	0,5	100	0,89
802	1	98	0,85
799	1,5	99	0,76
803	1,5	97	0,77
800	2	91	0,45
804	2	100	0,54
805	2,5	93	0,46
808			

Si l'on excepte la régularité de la variation du rendement et de la viscosité pour $1 < \frac{Al}{Sn} < 1,5$, c'est aux résultats obtenus avec le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ que ce résultat se rapproche le plus.

VI - H Etude du système $Al(C_2H_5)_2Cl$ - $TiCl_4$ utilisé comme amorceur de la polymérisation de l'indène

Les résultats, obtenus dans les conditions suivantes ont été consignés dans le tableau 460.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[TiCl_4]$ = Cte = 0,04 $M.l^{-1}$

Polymérisation :
t_2 = 30 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,4 $M.l^{-1}$

Le rendement a été de 100 % dans tous les cas.

Tableau 460

Référence	Al/Ti	$[\eta]$
857	0,66	0,68
858	0,66	0,67
854	1,3	0,68
861	1,3	0,65
855	2,6	0,61
859	3,3	0,66
856	6,5	0,63
862	6,5	0,62
860	10	0,59
863	10	0,57

Le rapport Al/Ti n'a donc pratiquement aucune influence sur le rendement et la viscosité ce qui est conforme aux travaux relatifs à d'autres monomères et signalés dans la bibliographie. (39)

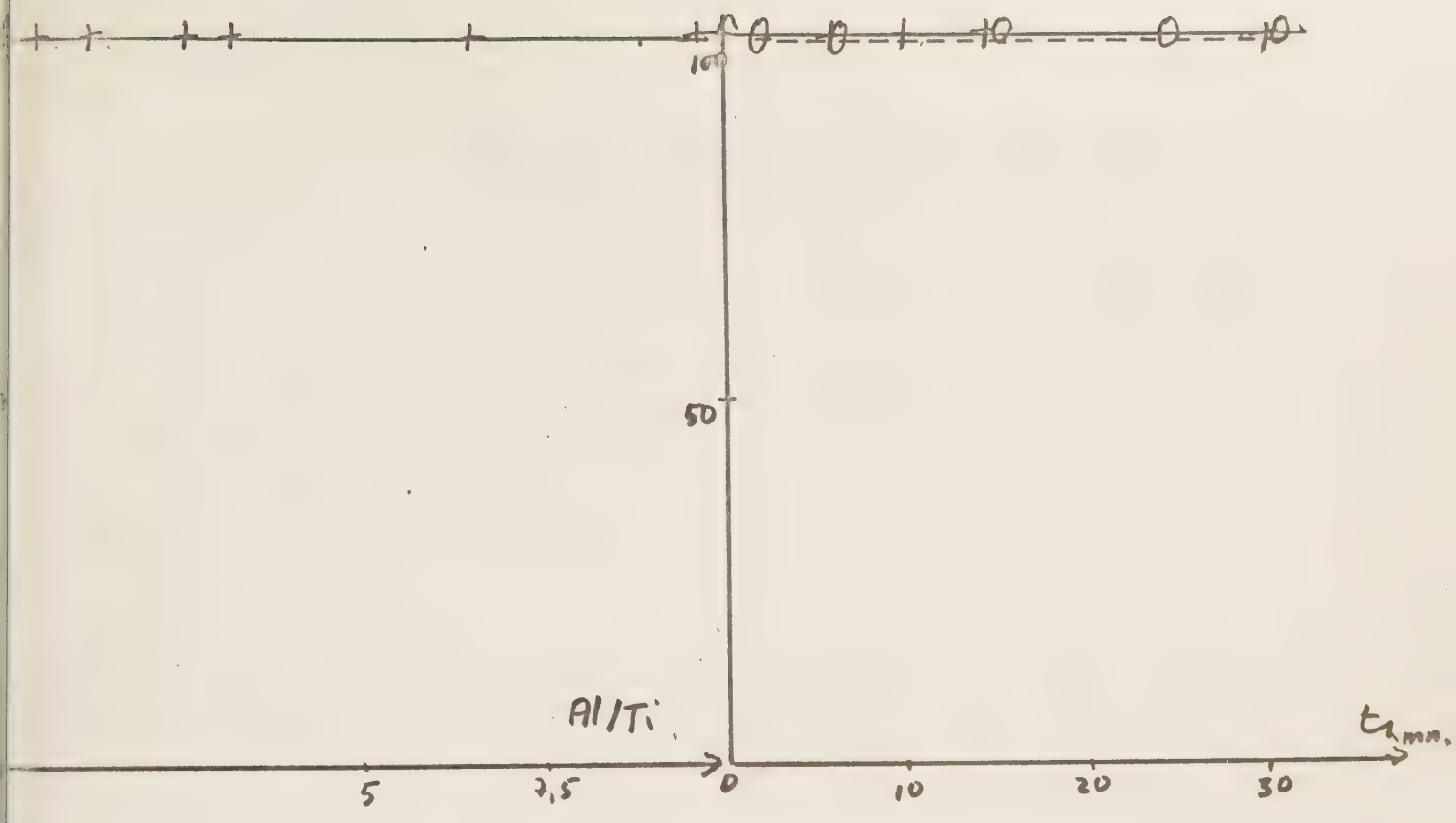
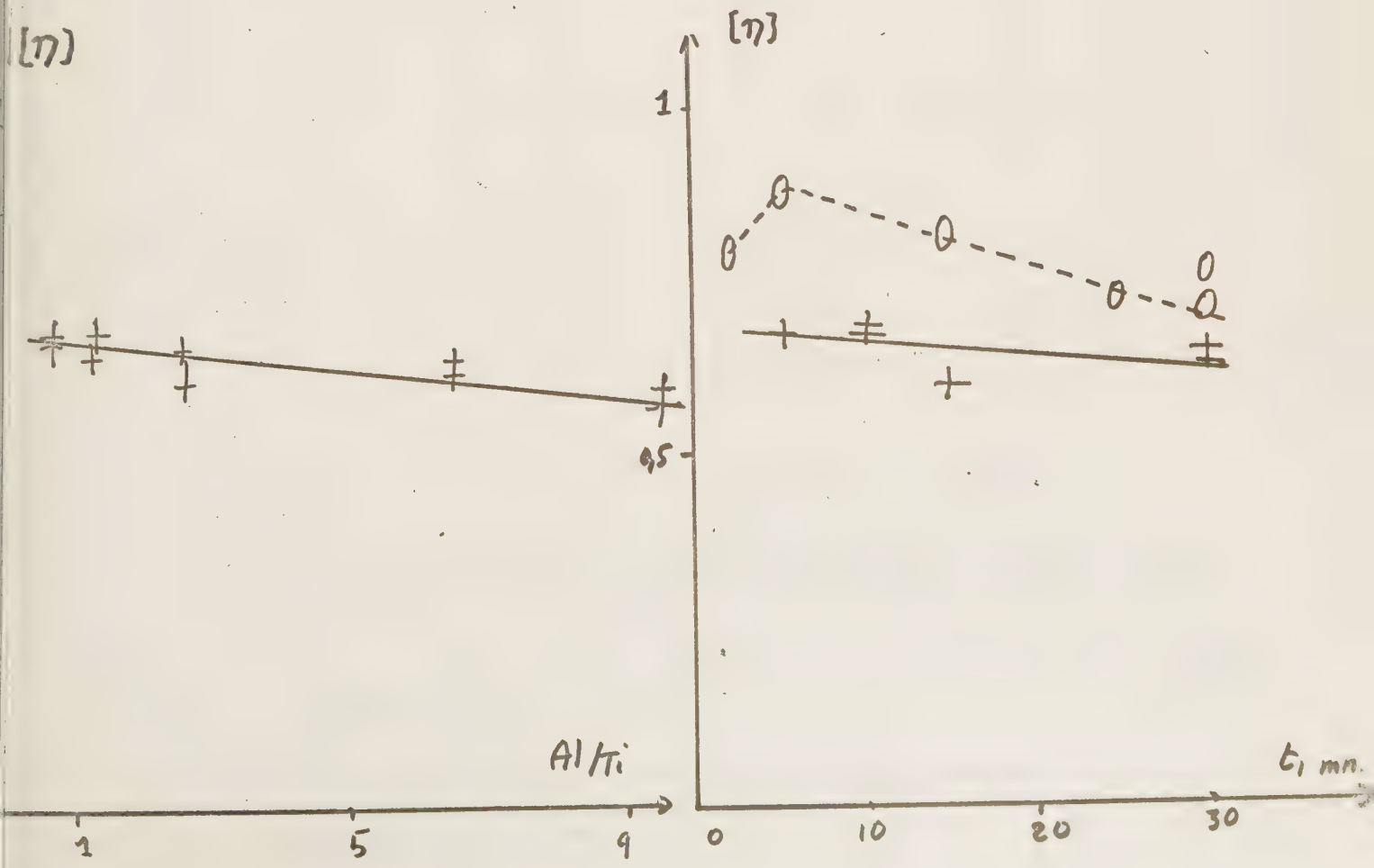


Figure B-460

Figure B-465



VI - I Etude de l'influence du temps et de la température de vieillissement du système $Al(C_2H_5)_2Cl - TiCl_4$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 465 et la figure B-465.

Vieillissement de l'amorceur :

$V_1 = 27$ ml ; $[TiCl_4] = Cte = 0,04\ M.l^{-1}$; $Al/Ti = 0,75$

Polymérisation :

$t_2 = 30$ mn ; $\theta_2 = -65°C$; $V_2 = 30$ ml ; $[M] = 0,4\ M.l^{-1}$

Le rendement a été de 100 % dans tous les cas

Tableau 465

Référence	t_1	θ_1	$[\eta]$
903	5	20	0,67
857	10		0,68
858	10		0,67
904	15		0,59
905	30		0,62
906	30		0,64
907	2	-65	0,79
908	5		0,88
909	15		0,81
910	25		0,71
913	30		0,75
914	30		0,71

Contrairement aux résultats précédemment annoncés dans la littérature, nous trouvons une influence assez faible du temps de vieillissement sur le rendement et la viscosité des polymères obtenus.

Cet effet est à peine plus marqué pour le vieillissement à 20°C que pour le système Al Et_3 — $TiCl_4$ mais plutôt plus marqué pour un vieillissement à -70°C.

Néanmoins, ces résultats sont très voisins de ceux obtenus par Sakurada (12) avec l'α méthyl styrène en travaillant dans un mélange d'hexane et de toluène.

VI - J Etude du système $Al(C_2H_5)_{2,5}Cl - SnCl_4$ comme amorceur de la polymérisation à -65°C

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 470 et la figure B-470.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[SnCl_4]$ = Cte = 0,04 $M.l^{-1}$

Polymérisation :
t_2 = 20 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,39 $M.l^{-1}$

Dans tous les cas, le rendement a été de 100 %.

Tableau 470

Référence	Al/Sn	$[\eta]$
886	0,6	0,78
890	0,6	0,73
891	0,9	---
887	1,25	0,67
892	1,5	0,55
888	2,5	0,63
889	6,2	0,71

Pour ce système également, le rapport Al/Sn n'exerce qu'une influence assez faible sur la viscosité des polymères obtenus.

Figure B-470

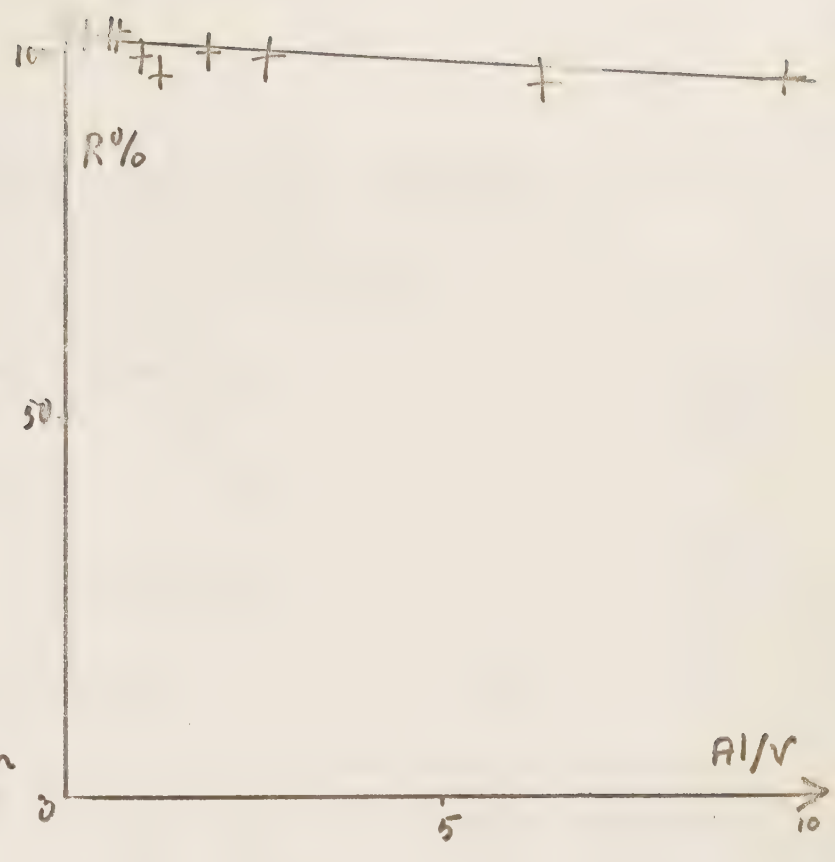
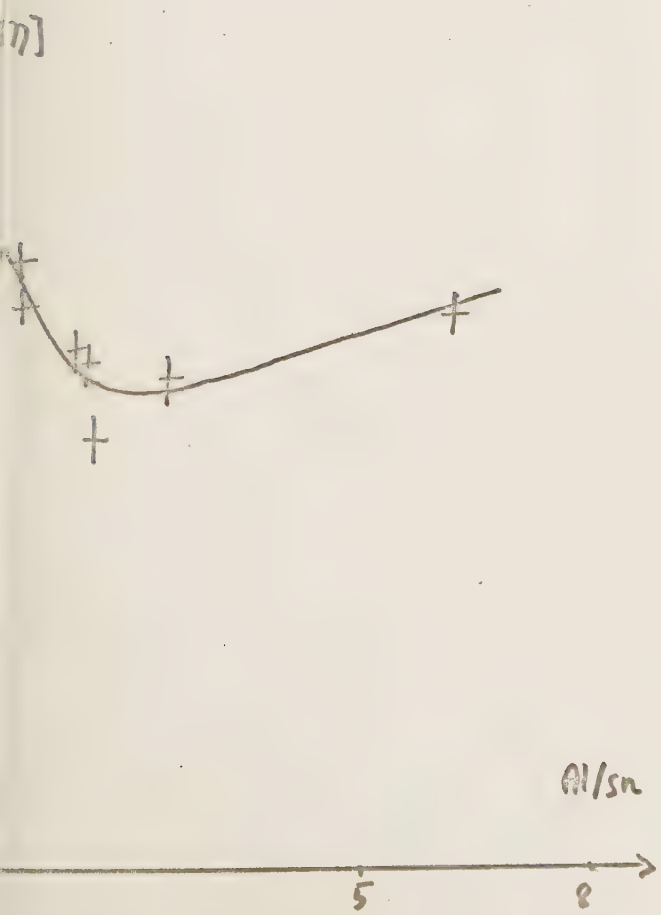
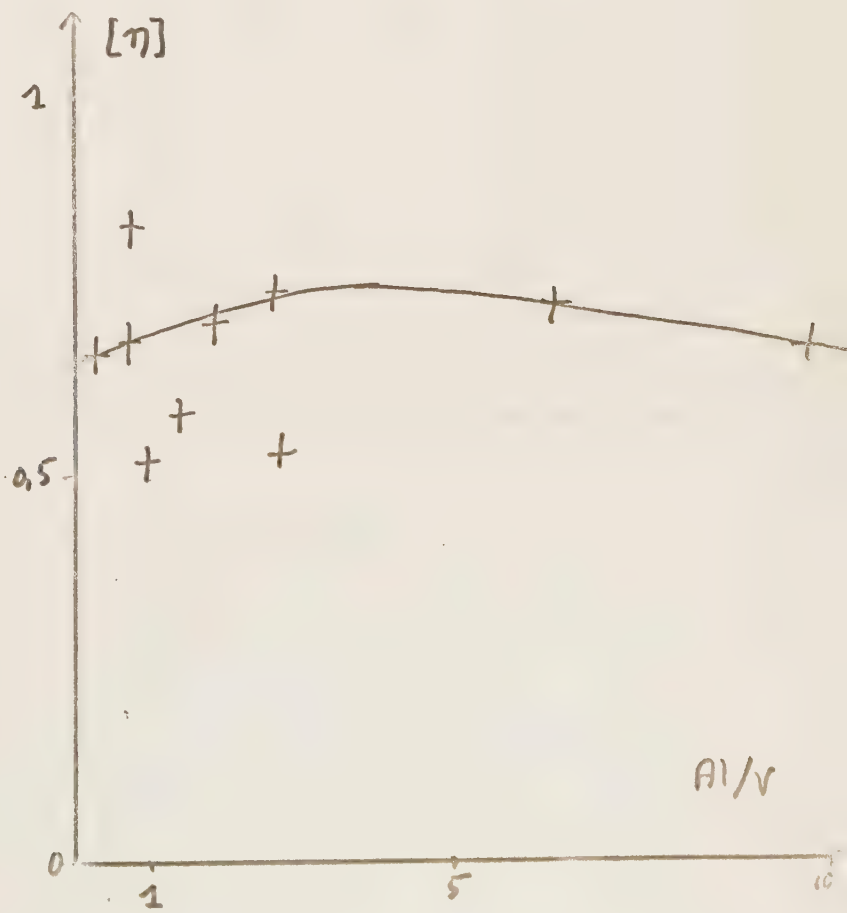


Figure B-480





VI - K Etude du système $Al(C_2H_5)_2Cl - VCl_4$ comme amorceur de la polymérisation à -65°C en fonction du rapport Al/V

Les résultats obtenus dans les conditions suivantes ont été consignés dans le tableau 480 et la figure B-480.

Vieillissement de l'amorceur :

t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[VCl_4]$ = Cte = 0,04 $M.l^{-1}$

Polymérisation :

t_2 = 30 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,4 $M.l^{-1}$

Tableau 480

Référence	Al/V	R %	$[\eta]$
869	0,32	100	0,66
864	0,64	100	0,67
868	0,64	100	0,82
872	1	97	0,52
865	1,3	95	0,58
873	1,9	98	0,70
866	2,6	97	0,53
870	2,6	97	0,74
867	6,4	93	0,71
874	9,7	94	0,66

Là aussi nous constatons que le rapport Al/V a peu d'influence sur le rendement et la viscosité intrinsèque des polymères obtenus.

VI - L Etude du système $Al(C_2H_5)_2Cl - \alpha\ TiCl_3$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 20°C$; $[TiCl_3] = Cte = 0,005\ M.l^{-1}$; $V_1 = 25$ ml

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 30$ mn ; $V_2 = 30$ ml ; $[M] = 0,8\ M.l^{-1}$

et obtenu les résultats consignés dans le tableau 490

Tableau 490

Référence	Al/Ti	t_1	R %	$[\eta]$
915	1,1	90 mn	100	0,88
916	2,3	90	100	0,84
917	5,6	90	100	0,83
918	6,8	90	100	0,72
894	1	12 h	85	0,44
895	0,5	12 h	< 5	---
896	2	12 h	< 5	---

Contrairement à ce que nous avions obtenu avec l'α méthyl styrène, nous constatons que ce système est un bon amorceur pour la polymérisation de l'indène.

VI - M Essai de polymérisation de l'indène et de l'α méthyl styrène à l'aide de l'amorceur de Vandenberg

L'amorceur mis au point par Vandenberg (36) est très intéressant pour nous car selon cet auteur, il provoquerait des polymérisations se déroulant selon un mécanisme cationique.

Nous avons préparé du "Pretreated Stoechiometric Vanadium Catalyst" ou P.S.V. conformément au mode opératoire proposé par Vanderberg (36) et nous avons obtenu dans l'heptane une dispersion brune conforme à celle qu'il décrit.

Nous avons essayé avec ce P.S.V. d'amorcer la polymérisation de l'indène et celle de l'α méthyl styrène.

Avec l'α méthyl styrène, à 20°C comme à -65°C, le solvant de polymérisation étant l'heptane, l'éther ou des mélanges d'heptane et d'éther, nous n'avons obtenu aucun polymère précipitable par le méthanol (références 489 à 495). Lorsque le solvant de polymérisation est le chlorure de méthylène, le rendement en polymère précipitable par le méthanol est nul lorsque la polymérisation est faite à 20°C et inférieur à 5 % lorsque la polymérisation est faite à -65°C (références 488 et 492).

Nous avons polymérisé l'indène avec ce P.S.V. à -65°C et à 20°C, le solvant de polymérisation étant l'heptane ou le sulfure de carbone. Nous avons obtenu dans tous les cas avec 20 % de rendement un polymère précipitable par le méthanol de viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C inférieure à 0,3 100 ml.g^{-1}

Si on compare les résultats à ceux que nous avons obtenus avec les autres systèmes d'amorceurs, on peut dire qu'ils sont à peu près les plus mauvais. Cela peut paraître étonnant avec un amorceur qui est supposé agir par amorçage cationique car ces monomères se polymérisent très bien cationiquement.

Néanmoins, avec aucun des systèmes d'amorceurs que nous avons utilisés, nous n'avons trouvé un comportement de l'indène ou de l'α méthyl styrène très voisin de celui des éthers vinyliques avec lesquels Vandenberg a fait son étude. Aussi n'est-il pas exclu qu'en utilisant des conditions de vieillissement ou des constituants différents, nous n'obtenions de meilleurs résultats de polymérisation. Cependant, la durée de chaque expérience : il faut trois jours pour préparer du P.S.V. qui doit être utilisé rapidement et non stocké, limite considérablement le nombre des essais possibles.

Bibliographie

1 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem., (1955), 67, 541.

2 J. Boor Jr., I. et EC Product & Research Developement, (1970), 9, 437.

3 J.W. Begley, F. Pennella, J. Catal., (1967), 8, 203.

4 L. Kollar, A. Simon, A. Kallo, J. Pol. Sci., A1, 6, 927.

5 T. Higashimura, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui, J. Pol. Sci., (1959), 39, 487.

6 ; J.P. Kennedy. A.W. Langer, Fortschr. Hochpolym. Forsch., (1964), 3, 508.

7 R.J. Kern, H.G. Hurst, W.R. Richard, J. Pol. Sci., (1960), 45,195.

8 K.I. Beynen, J.G. Evans, C.B. Milne et B. Sonthern, J. Appl. Chem. (1962), 12, 33.

9 A.V. Tobolsky, C.E. Regers, J. Pol. Sci., (1959), 36, 275.

10 W.E. Goode, F.H. Owens, R.P. Fellmann, W.H. Snyder et J.E. Moore, J. Pol. Sci., (1960), 46, 317.

11 A.A. Korotkov, S.P. Milsengendler, V.N. Krasulinci, L.A. Volkora, Polymer. Sci. (U.R.S.S.), (1960), 1, 506.

12 Y. Sakurada, Okayama, J. Pol. Sci., (1963), A1, 2407.

13 Y. Ohsumi, T. Migashimura, S. Okamura, J. Pol. Sci., (1960), A1, 4, 923.

14 K.I. Beynen, T.G. Evans, C.B. Milne, B. Sonthern, J. Appl. Chem. (1962), 12, 33.

15 A.V. Topchiev, B.A. Knenlsel, L.G. Sidorova, Soviet Plastics, 1961

16 R.J. Kern, H.G. Hurst, W.R. Richard, J. Pol. Sci., (1960), 45, 195

17 L. Kollar, A. Simon, J. Osrath, J. Pol. Sci., (1968), A1, 6, 919 .

18 A. Simon, G. Ghymes, J. Pol. Sci., (1959), 34, 65.

19 D.F. Hoeg, S. Liebman, Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop., (1962), 1, 120.

20 Y. Sakurada, M. , Kobunshi Kagaku, (1963), 20, 417.

21 Y. Sakurada, K. Imai, M. Matsumoto, Kobunshi Kagaku, (1963), 20, 422.

22 Furukawa, Saegusa, Imai, Japan 596 (66), 21-1-1962.

23 Y. Sakurada, Japan 11540 (62) 2.

24 T. Saegusa, H. Imai, J. Funikawa, Makrom. Chem., (1963), 64, 224

25 H. Imai, Ph. O. Thesis, Kyoto, Japan, (1966).

26 J.M.G. Lowie, S. Bywater, J. Pol. Sci., (1961), 54, 221.

27 S. Bywater, Black, J. Ph. Chem., (1965), 69, 2967.

28 Wyman, Sing, Makrom. Chem., (1968), 115, 64.

29 Dainton, Ivin, Nature, (1948), 162, 705.

30 H.W. Mc. Cormick, J. Pol. Sci., (1957), 25, 488.

31 C.L. Lee, Smidt , J. Phys. Chem., (1962), 66, 904.

32 J. Zwegers, Thèse, Rouen, (1971), p. 67

33 H. Cheradame, à paraître.

34 H. Cheradame, P. Sigwalt, C.R. Acad. Sc., Série C, (1969), 268, 1292.

35 L.C. Arnaud, S.S. Dixit, S.L. Kapur, J. Pol. Sc., Part A1, Vol.6, 909.

36 E.J. Vandenberg, J. Pol. Sci., Part C, (1963), 207.

37 F. Danusso, D. Sianesi, Chemical Industrie, (1958), 40, 450.

38 G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. It., (1957), 87, 549.

39 G. Natta, Chem. and ind., (1957), 47, 1520.

Ouvrages généraux

- Macromolecular Reviews, Vol. 2, p. 115, J. Boor Jr.
Interscience Publishers, (1967)

- Polymer Reviews, Vol. 14, Les Reich & A. Schendler
Interscience Publishers, (1966).

- Structure & Mechanism in vinyl Polymerisation
T. Tsuruta et K.F. O'Driscoll
Marcel Dekker Inc., (1969)

- Stereogular Polymers & Stereospecific polymerisations
G. Natta, F. Danusso, Pergamon Press (1967).

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE PAR PLUSIEURS METHODES PHYSIQUES

DES POLYMERES OBTENUS

Introduction

Nous avons, dans un premier temps, testé différents systèmes d'amorceurs pour déterminer leur aptitude à polymériser soit l'indène, soit l'α méthyl styrène. Nous nous sommes bornés, pour ces expériences, à donner le rendement en polymère précipité par le méthanol et la viscosité intrinsèque du polymère obtenu.

Nous allons maintenant essayer, à l'aide de différentes méthodes physiques, de déterminer la structure fine de ces polymères, et de les comparer entre eux. Nous étudierons successivement :

I - Les spectres de résonance magnétique nucléaire.

II - Les spectres d'absorbtion infra rouge.

III - Les spectres de Rayons X.

IV - Les courbes de distribution en masse obtenues par chromatographie sur gel perméable.

V - Les observations liées à des phénomènes thermiques ou thermogravimétriques.

Notations

i	triade isotactique	
h	triade hétérotactique	
s	triade syndiotactique	
m	diade méso	
r	diade racémique	
I %	pourcentage de triades isotactiques	
H %	pourcentage de triades hétérotactiques	
S %	pourcentage de triades syndiotactiques	
P_i, P_h, P_s	Probabilité d'avoir une triade isotactique, hétérotactique ou syndiotactique	
σ	probabilité d'avoir une liaison isotactique	
V_1	quantité de volume au moment du vieillissement de l'amorceur :	$100\ ml.g^{-1}$
$[\eta]$	viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C	
$\overline{M}_w$	masse moléculaire moyenne en poids	
$\overline{M}_N$	masse moléculaire moyenne en nombre	
T_v	température de transition vitreuse du second ordre.	°C

Chapitre I

Etude des spectres de résonance magnétique nucléaire des polymères obtenus

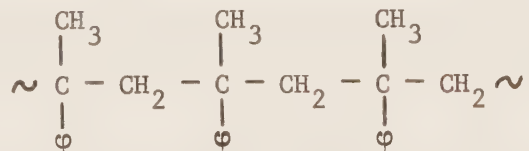
I - A Généralités

Lorsque l'on veut étudier la stéréospécificité d'un amorceur, il faut s'intéresser à la stéréorégularité du polymère obtenu, c'est-à-dire à la régularité avec laquelle les différents motifs sont disposés le long de la chaîne. Cela suppose qu'on dispose de techniques permettant d'en observer la structure fine.

Certains substituants peuvent être stéréo-sensibles, c'est-à-dire que leur environnement immédiat dépend de la nature des carbones asymétriques dans la chaîne. Il peut alors être possible, sous certaines conditions, d'avoir une idée de la stéréorégularité de la chaîne en étudiant le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons de ce motif.

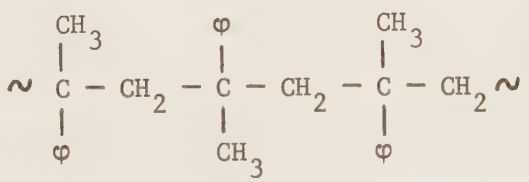
Ainsi, dans le poly α méthyl styrène, le groupement méthyle peut avoir trois environnements différents (si l'on se limite à une polymérisation purement tête à queue et sans isomérisation) selon la position par rapport à lui des deux motifs qui lui sont liés :

1)



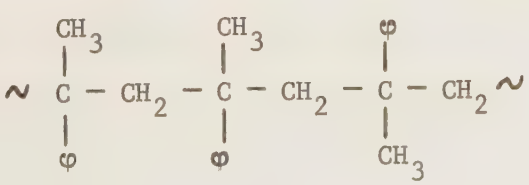
On dit alors que ce groupement méthyl est au centre d'une *triade isotactique.*

2)



On dit alors que ce groupement méthyl est au centre d'une *triade syndiotactique.*

3)



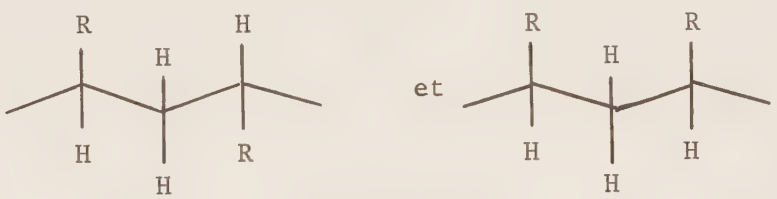
On dit alors que ce groupement méthyl est au centre d'une *triade hétérotactique.*

Si un polymère est formé de chaînes qui comportent une forte proportion de triades isotactiques ou syndiotactiques, on dira que ce polymère est respectivement isotactique ou syndiotactique. La polymérisation sera dite stéréospécifique et l'amorceur utilisé stéréospécifique dans ces conditions.

Si au contraire, le polymère comporte des proportions notables de ces trois triades, il sera dit *atactique* et l'amorceur non stéréospécifique dans ces conditions.

Signalons que dans certains cas, un motif stéréosensible peut être influencé non seulement par les deux motifs adjacents mais aussi par les deux motifs suivants. Il faut alors raisonner au niveau de pentades. Il peut en exister un très grand nombre.

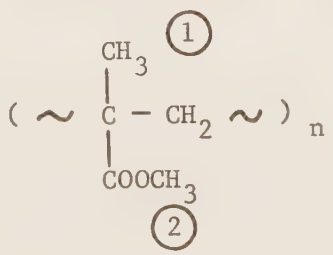
Un motif stéréosensible peut n'être sensible qu'à deux motifs. Ainsi le CH_2 d'un poly α oléfine peut se trouver dans les deux situations suivantes :



diade racémique diade méso

Dans le premier cas, les deux protons ont le même environnement ; ils ne l'ont pas dans le second cas. Dans un tel cas, c'est donc au niveau des diades qu'il faudra raisonner.

Il n'existe aucune règle qui permette de prévoir si un groupement sera ou non stéréosensible. Ainsi dans le polyméthacrylate de méthyle (19)



Le groupement méthyle (1) est stéréosensible dans certains solvants alors que dans d'autres solvants, l'autre groupement méthyle l'est et pas le premier.

I - B Etude des modèles moléculaires du poly α méthyl styrène

L'étude dans un plan d'une macromolécule risque de donner de fausses indications sur les interactions stériques des groupements les uns avec les autres. Aussi avons-nous réalisé les modèles moléculaires du poly α méthyl styrène. Nous avons utilisé les modèles moléculaires universels S.A.S.M.

Nous avons supposé que nous n'avions que des enchaînements tête à queue. Les trois enchaînements possibles sont alors :

isotactique
syndiotactique
hétérotactique

Dans chaque cas, nous avons lié ensemble sept motifs afin que ceux du milieu soient véritablement assimilables à des motifs se trouvant au milieu d'une chaîne.

B - 1 *Enchaînement isotactique*

Des trois enchaînements possibles, c'est celui qui donne les chaînes les plus tendues. En effet, les CH_3 qui sont alignés les uns contre les autres se gênent mutuellement et empêchent la chaîne d'être droite. Les groupements méthylène sont rejetés sur le côté. Les deux protons ne sont pas équivalents et devraient donc donner en résonance magnétique nucléaire un quadruplet AB. Tous les groupements méthyles se trouvent dans les zones de déblindage des groupements phényles

B - 2 *Enchaînement syndiotactique*

La chaîne est droite mais assez tendue. On observe deux alignements de groupements phényles et méthyles alternés. Chaque groupement méthyle se trouve dans la zone de déblindage de deux groupements méthyles à la fois.

Les deux protons des groupements méthyléniques sont équivalents ; ils devraient donc en résonance magnétique nucléaire donner un singulet A_2.

B - 3 *Enchaînement hétérotactique*

C'est celui qui donne la chaîne la moins tendue. On observe deux alignements formés de deux groupements phényles suivis de deux groupements méthyles. Donc pour les groupements méthyles, l'environnement est intermédiaire entre ceux des deux enchaînements précédents.

Les groupements méthyléniques ont leurs protons alternativement équivalents et non équivalents. On devrait donc obtenir en résonance magnétique nucléaire la superposition d'un singulet A_2 et d'un quadruplet AB.

B - 4 *Interprétation*

De l'étude de ces modèles moléculaires et par analogie avec les travaux effectués sur le polyméthacrylate de méthyle, notamment par Bovey (1), on s'attendrait à ce que les protons du groupement méthyle apparaissent en résonance magnétique nucléaire sous forme de trois pics,

le plus blindé correspondant aux protons des groupements méthyles placés au centre d'une triade syndiotactique et les moins blindés correspondant aux protons des groupements méthyles placés au centre de triades isotactiques.

En effet, comme l'a montré Pople (11), lorsqu'un noyau aromatique est placé dans une induction magnétique, les 6 électrons π circulent et donnent naissance à un courant comme dans une spire. Ce courant engendre à son tour un champ magnétique qui s'oppose au champ initial sur l'axe du noyau aromatique, mais qui le renforce sur sa périphérie. Aussi un proton situé dans la première région (dite région diamagnétique) apparaît pour une valeur du champ appliqué plus forte que celle qui était attendue ; un proton situé dans la seconde région (dite paramagnétique) apparaît au contraire pour une valeur du champ appliqué plus faible que celle qui pouvait être attendue.

Aux protons des groupements méthyles devraient correspondre la superposition d'un singulet et d'un quadruplet.

I - C Rappels bibliographiques concernant l'étude du poly α méthyl styrène par résonance magnétique nucléaire

L'observation du spectre de résonance magnétique nucléaire du poly αméthyl styrène ne contredit pas véritablement l'hypothèse que l'étude des modèles moléculaires nous avait conduits à formuler. On obtient trois pics pour les protons des groupements méthyles et pour les protons des groupements méthylènes un massif complexe pas très bien résolu que certains auteurs interprètent comme la superposition d'un singulet et d'un quadruplet.

Mais la multiplicité des interprétations proposées et des arguments invoqués nous obligent à rappeler sommairement quelles ont été ces interprétations et les raisons qui les ont motivées.

Bovey & Coll. (3) sont les premiers, en 1959, à publier le spectre de résonance magnétique nucléaire du poly α méthyl styrène. Bien que le spectre soit mal résolu, ils remarquent le blindage exceptionnel des protons des groupements méthyles qui sortent au même endroit que ceux du tétra méthyl silane (T.M.S.). Ils l'attribuent à la présence des noyaux aromatiques. Cet effet devrait être alors d'autant plus important que les chaînes seront plus longues et la température plus basse, les motifs étant alors liés plus rigidement dans la macromolécule.

Brownstein & Coll. (4) étudient les premiers en 1961 la stéréorégularité du poly α méthyl styrène. Se conformant à l'observation des modèles moléculaires et à la théorie de Pople, ils attribuent les 3 pics correspondant aux protons des groupements méthyles par ordre de blindage croissant respectivement aux triades i (isotactiques) h (hétérotactiques) et s (syndiotactiques). Avec cette interprétation, les polymères obtenus cationiquement sont syndiotactiques à 75-90 % ; ceux obtenus anioniquement sont syndiotactiques à 45 % et isotactiques à 45 %.

Sakurada & Coll. (6) vont faire intervenir d'autres arguments : l'interprétation précédente donnerait des polymères, obtenus cationiquement ou par des amorceurs de Ziegler-Natta, syndiotactiques à 75 %, ce qui "ne s'est jamais vu". D'autre part, ils ont fait le spectre de Rayons X d'un polymère obtenu cationiquement et lui ont trouvé une structure Rhomboëdrique s'apparentant au polystyrène isotactique, et ayant de fortes chances d'être lui-même isotactique. Aussi pensent-ils sans néanmoins trancher nettement que les interprétations précédentes doivent être inversées, le plus fort blindage correspondant aux groupements méthyles des triades isotactiques.

Plusieurs auteurs dont Braun & Coll. (7), (8), Okamura & Coll. (9), (10) reprendront cette interprétation. Mais elle ne fait pas l'unanimité (17), (18).

Ramey & Coll. (11) qui sont les premiers à utiliser un appareil de 100 Mc à 180°C obtiennent un spectre beaucoup mieux résolu et pensent pouvoir discerner dans le massif des protons des groupements méthylènes, la superposition d'un singulet et d'un quadruplet. L'importance respective du quadruplet et du singulet les conduisent à attribuer les trois pics dus aux protons méthyles respectivement par blindage croissant à ces groupements dans des triades hétérotactiques, isotactiques et syndiotactiques (h, i, s).

Bien que cette interprétation soit assez surprenante, ils la confirmeront à plusieurs reprises (12), (13).

Elle est surprenante car les triades hétérotactiques ne sont plus intermédiaires entre les deux autres. De plus, avec les polymères obtenus cationiquement, on n'observe que les 2 pics correspondant aux protons les plus blindés, ce qui reviendrait à dire que dans ces conditions, le polymère est entièrement isotactique et syndiotactique donc composé de chaînes purement isotactiques mêlées à d'autres purement syndiotactiques.

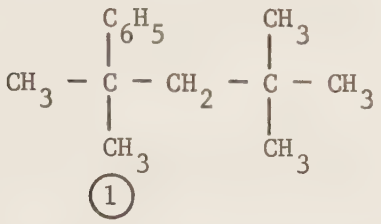
Bywater & Coll. (14) reprenant l'étude du massif dû aux protons méthyléniques constatent qu'il reste à une position bien déterminée, qu'on l'étudie avec un appareil de 60 Mc ou de 100 Mc. Il s'agit donc de structures chimiques bien définies et pas de couplage spin spin.

Ils ont fait en outre la synthèse du β deutéro α méthyl styrène. Ils constatent que le spectre de résonance magnétique nucléaire du polymère obtenu n'est pas notablement modifié. L'hypothèse de la superposition d'un singulet et d'un quadruplet peut donc être rejetée ainsi que l'attribution des trois pics qu'elle avait entraînée aux triades hétérotactiques, isotactiques, syndiotactiques.

Il ne reste donc plus que deux attributions possibles : isotactique, hétérotactique, syndiotactique (i, h, s) dans le sens des blindages croissants ou syndiotactique, hétérotactique, isotactique dans le même sens (s, h, i).

La première hypothèse, celle de Bovey, a l'avantage de justifier à la fois la position des trois pics et leur blindage exceptionnel.

Signalons en effet que dans le triméthyl-2,4,4 phényl-2 pentane :



les protons du groupement 1 sortent à 1,33 ppm (15) alors que dans le poly α méthyl styrène, des protons du groupement méthyle ayant sensiblement le même environnement sortent aux alentours de 0,3 ppm (Réf : T.M.S.).

La seconde étude est basée sur l'étude des polymères à l'aide de la diffraction de Rayons X. Cette étude aurait été décisive si elle avait porté sur un polymère très cristallin. Mais les polymères que cet auteur a obtenus ne l'étaient que peu et comme nous le verrons, ils se superposaient au spectre du polymère cristallin, celui de zones amorphes donnant des halos diffus.

D'ailleurs, Sakurada lui-même n'a jamais fait qu'émettre cette hypothèse qu'il n'a pas confirmée.

Il semble donc que la première hypothèse soit la plus vraisemblable. C'est d'ailleurs celle qui est la plus communément admise aujourd'hui (16).

I - D Etude de l'influence de certains paramètres de la polymérisation de l'α méthyl styrène sur la stéréorégularité des polymères obtenus

D - I Introduction

Même si l'interprétation trouvée dans la littérature (16) est contestable, l'étude des trois pics correspondant aux protons des groupements méthyles permet d'avoir une idée de la stéréorégularité des polymères et de les comparer entre eux. Ceci nous permet d'étudier l'influence sur la stéréorégularité de plusieurs paramètres de la polymérisation.

Nous avons choisi d'étudier :

- l'influence du temps de vieillissement de l'amorceur
- l'influence de la température de vieillissement de l'amorceur
- l'influence de V_1 : volume total dans lequel est vieilli l'amorceur
- l'influence du temps de polymérisation

Signalons que Okamura (10) a étudié par cette méthode l'influence de la nature du solvant sur la polymérisation cationique de l'α méthyl styrène.

D - 2 Réalisation expérimentale

Un spectre de résonance magnétique nucléaire est d'autant mieux résolu que le champ local est plus homogène, donc la solution moins visqueuse.

Les solutions des polymères que nous avons préparés étaient bien trop visqueuses pour donner de bons résultats dans les conditions normales de concentration et de température. Deux solutions étaient possibles :

- opérer avec des solutions bien plus diluées et enregistrer sur mémoire ;

- élever la température pour diminuer la viscosité à concentration constante.

La première solution n'a pas été réalisable, les pics qui nous intéressaient sortant trop près du tétraméthyl silane (T.M.S.), nous n'avons pu l'utiliser comme référence interne, or il est indispensable au bon fonctionnement de la mémoire.

Aussi avons-nous décidé d'opérer à une température supérieure à l'ambiante. Nous avons utilisé le deutéro chloroforme comme solvant. Aussi n'avons-nous pu dépasser la température de 110°C en tube scellé ou fermé hermétiquement.

Les tubes de résonance magnétique nucléaire sont faciles à sceller, mais ils ne sont utilisables qu'une fois. En conséquence nous avons fait adapter sur ces tubes des bouchages à vis Sovirel de série. Nous les avons tous testés avec du deutéro chloroforme dans une étuve à 130°C pendant 24 heures. Nous n'avons pas constaté de diminution notable de la quantité de solvant.

Tous les spectres ont donc été enregistrés dans ces tubes à des températures variant de 85°C à 110°C sur appareil Varian A 60.

La résolution obtenue n'est pas excellente. Il est cependant possible d'exploiter dans de bonnes conditions, les pics de résonance des protons méthyliques.

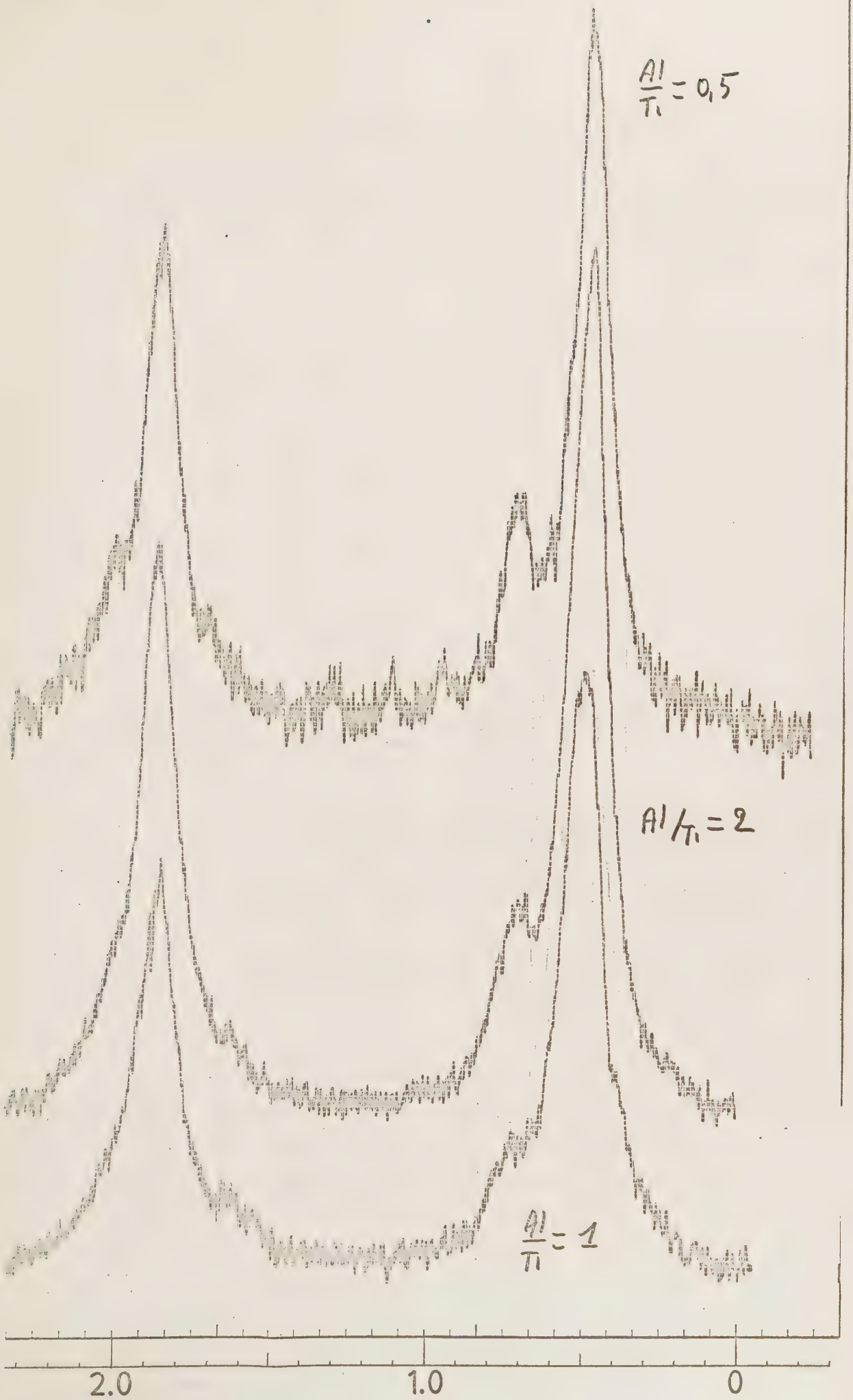
Les spectres obtenus laissent apparaître :

- un massif non résolu correspondant aux protons des groupements phényles entre 6,5 et 7,5 ppm (Réf T.M.S.).

- un massif non ou mal résolu correspondant aux protons des groupements méthylènes.

- deux ou trois pics correspondant aux protons des groupements méthyles.

Nous avons admis que le pourcentage de chacune des triades présentes dans le polymère est proportionnel à la surface du pic correspondant. Nous avons en conséquence planimétré chaque pic et ramené à 100 % la somme des 3 surfaces.


Al/Ti = 0,5
Al/Ti = 2
Al/Ti = 1
2.0
1.0
0

D - 3 *Influence de V_1 sur la stéréorégularité des polymères*

Nous avons étudié par cette méthode les polymères des expériences décrites dans le tableau n° B-220 consignées dans le tableau C-120.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau C 120

Référence	V_1	I	H	S
303	4	0	17	83
276	6	0	19	81
368	10	0	19	81
278	26	0	22	78
279	36	0	18	82

Bien que le meilleur résultat soit obtenu pour le volume le plus faible, on peut dire, à la précision des mesures près (de l'ordre de 3 %) que V_1 n'a pas une grande influence sur la stéréorégularité de la polymérisation.

D - 4 *Influence du temps de vieillissement de l'amorceur à 20°C sur la stéréorégularité des polymères obtenus*

Nous avons étudié les polymères des expériences décrites dans le tableau n° B-230.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau C-130.

Tableau C-130

Référence	t_1	I	H	S
395	1,5	0	22	78
368	20	0	19	81
370	60	0	22	78
397	80	0	23	77

Il ne semble donc pas qu'à cette température, le vieillissement ait une grande influence sur la stéréorégularité.

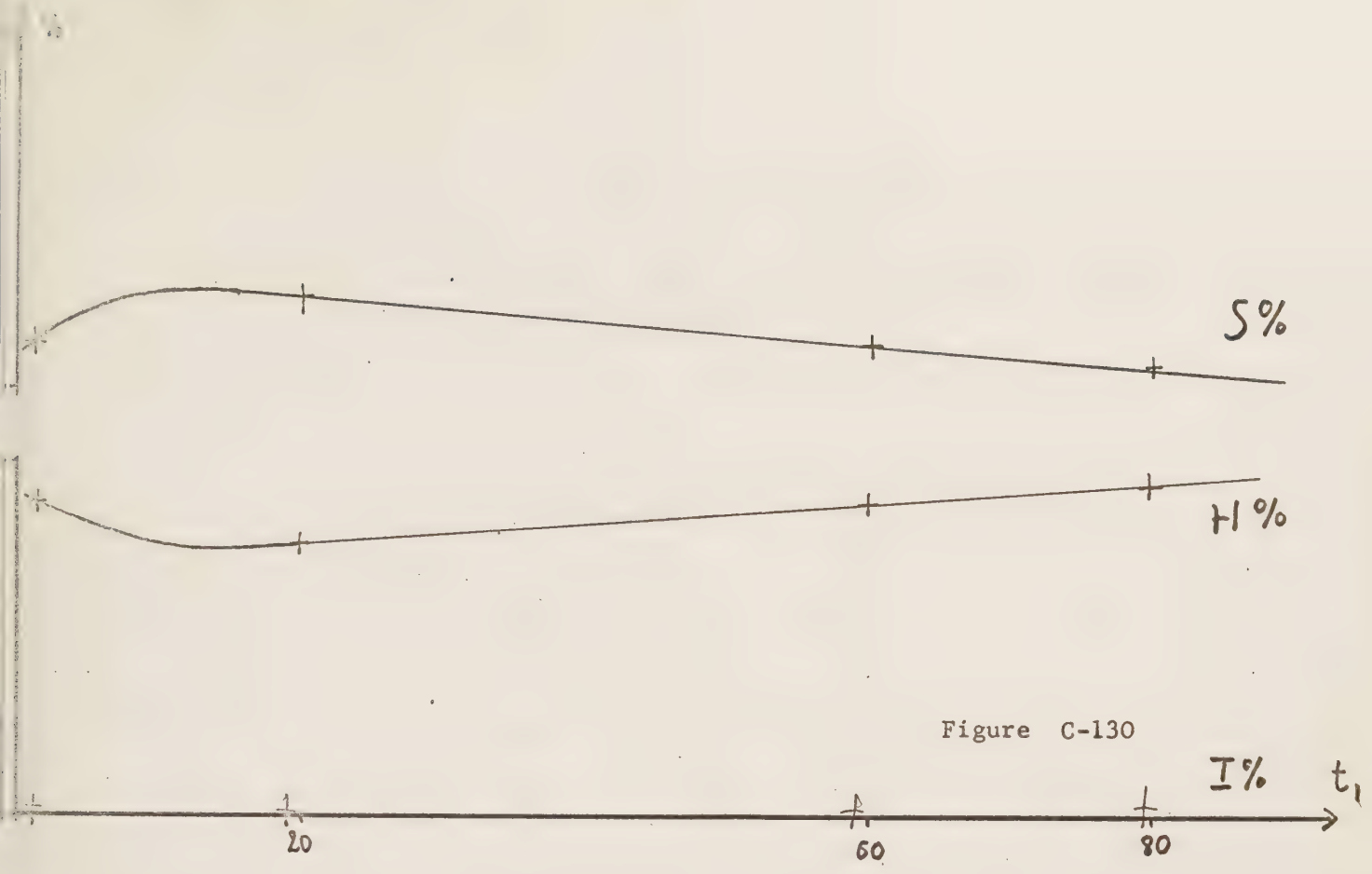


Figure C-130

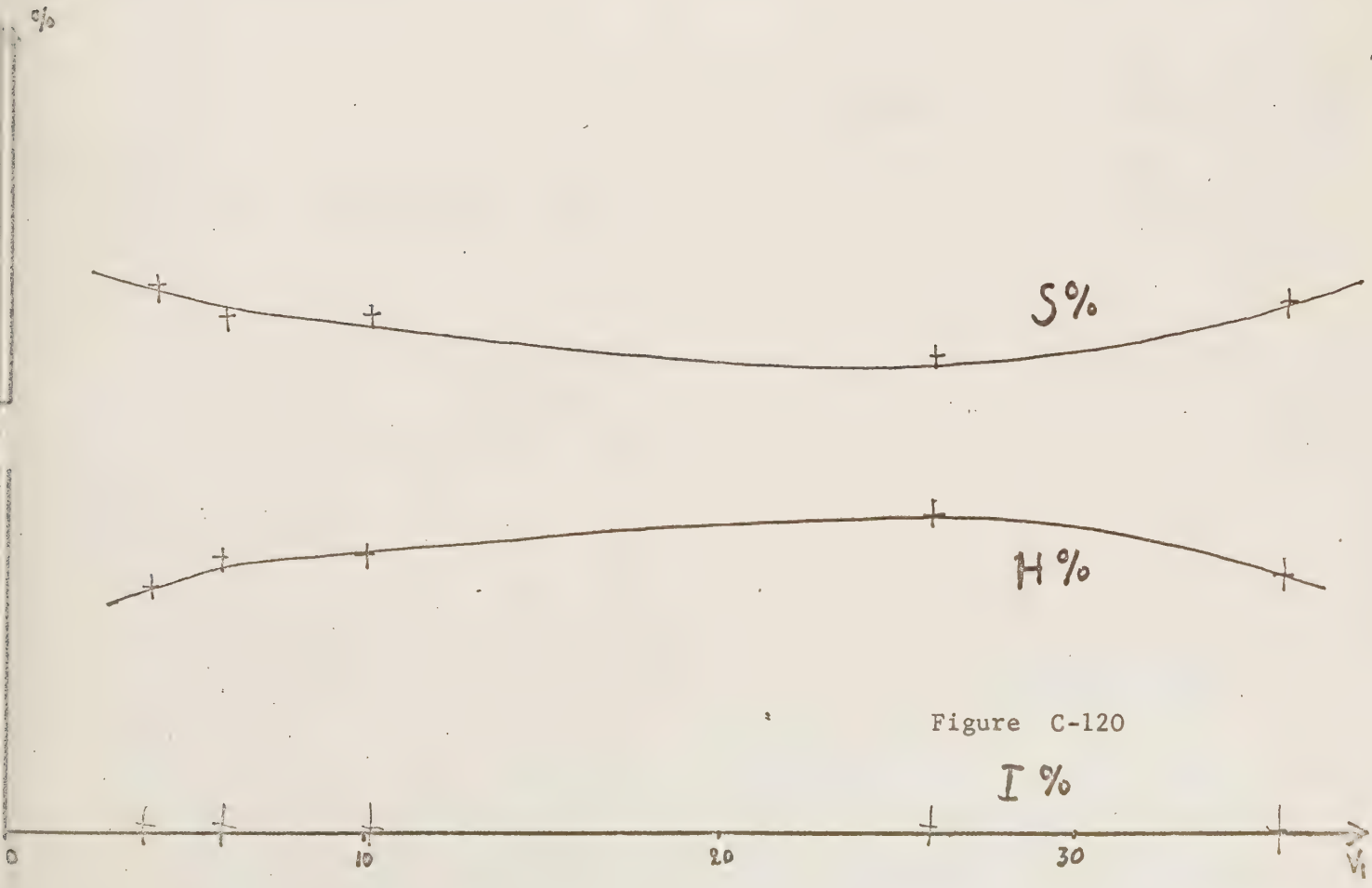


Figure C-120

D - 5 *Influence du temps de vieillissement de l'amorceur à 3°C sur la stéréorégularité des polymères obtenus*

Nous avons étudié les polymères obtenus au cours des expériences décrites dans le tableau B-240 et nous avons obtenu les résultats décrits dans le tableau C-140.

Tableau C-140

Référence	t_1	I	H	S
400	10	0	16	84
382	40	0	20	80
410	60	0	22	78
405	100	3,5	21,5	75
402	120	0	24	76

On observe cette fois une légère diminution de la stéréorégularité lorsque le temps de vieillissement de l'amorceur augmente.

D - 6 *Influence du temps de vieillissement de l'amorceur à -65°C sur la stéréorégularité des polymères obtenus*

Nous avons étudié les polymères obtenus au cours des expériences décrites dans le tableau n° B-250, et avons obtenu les résultats consignés dans le tableau C-150.

Tableau C-150

Référence	t_1	I	H	S
371	1	0	21	79
373	10	0	16	84
374	20	0	17	83
393	25	0	21	79
410	60	0	23	77
390	5 h	0	32	68

Nous observons une nette décroissance de la stéréorégularité lorsque le temps de vieillissement de l'amorceur augmente.

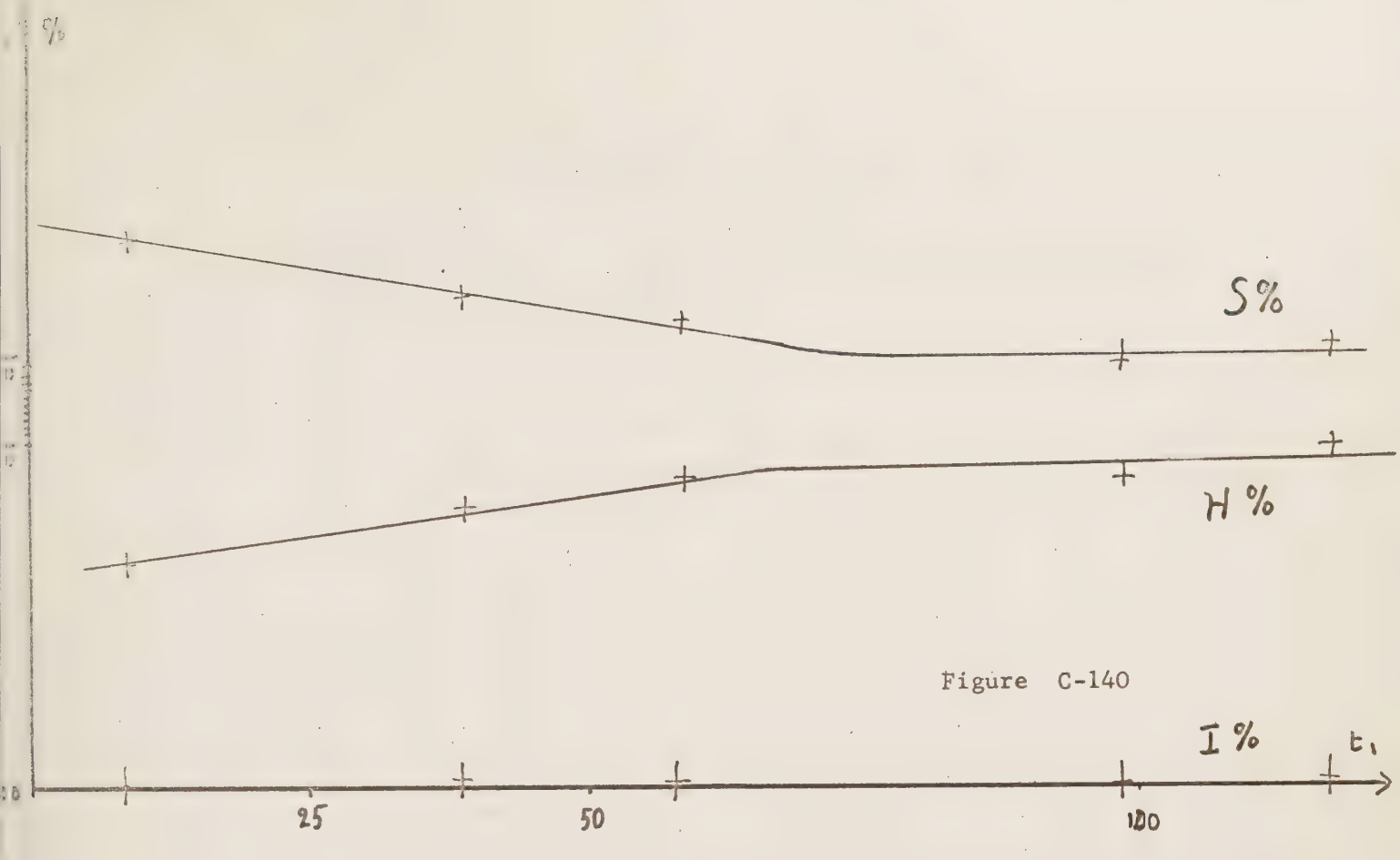


Figure C-140

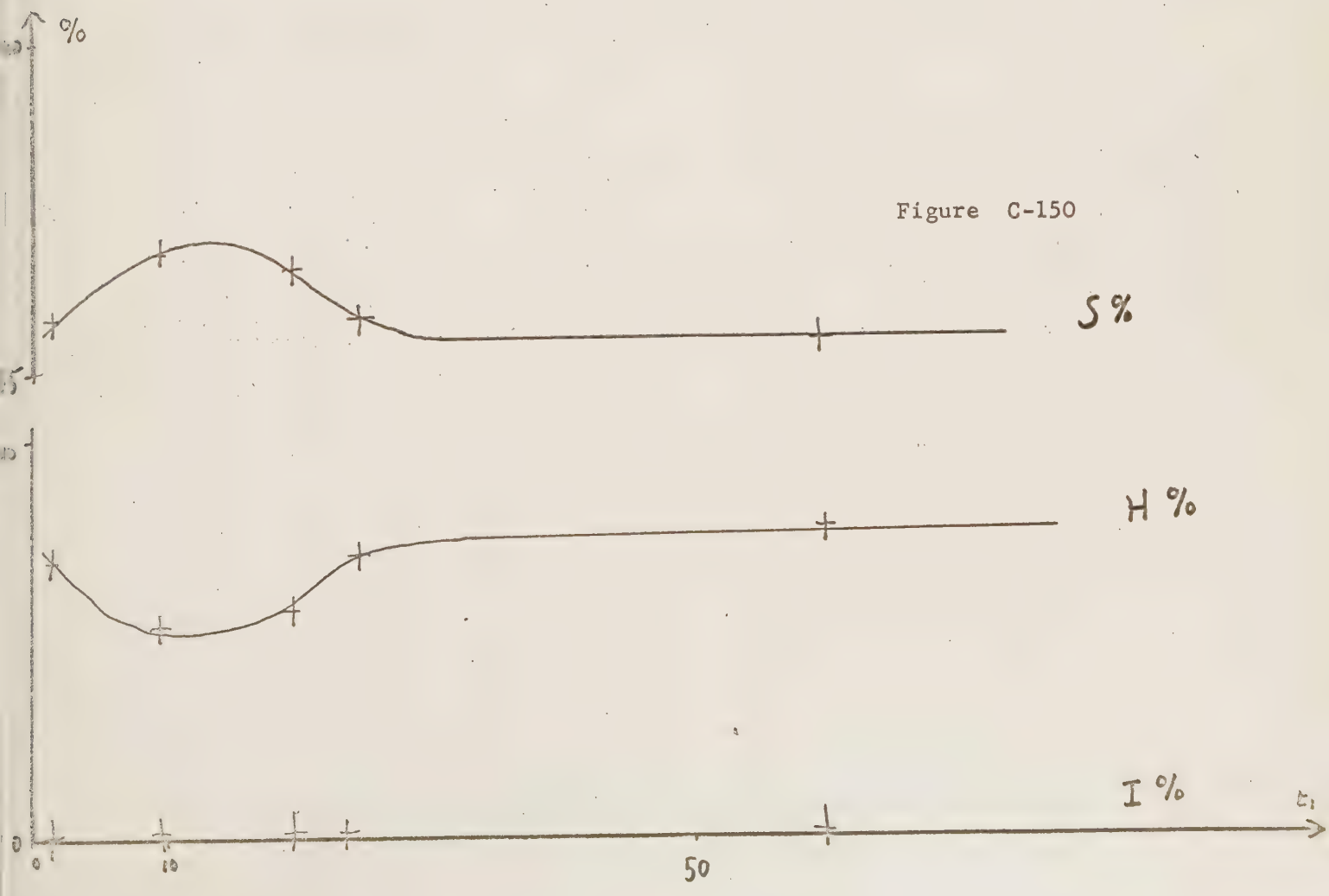


Figure C-150

D - 7 *Influence du temps de polymérisation sur la stéréorégularité des polymères obtenus*

Nous avons étudié les polymères obtenus au cours des expériences décrites dans le tableau n° B-280 et avons obtenu les résultats consignés dans le tableau C-160.

Tableau C-160

Référence	t_2	I	H	S
217	5	0	18	82
208	15	0	25	77
204	60	0	25	75
212	90	0	25	75
221	150	0	16	84

Nous constatons que le temps de polymérisation a une influence sur la stéréorégularité du polymère obtenu, mais nous n'avons pas d'explication à proposer pour ce phénomène.

D - 8 *Influence du rapport Al/Ti sur la stéréorégularité des polymères obtenus*

Nous avons étudié des polymères obtenus au cours des expériences décrites dans le tableau n° B-210 et avons obtenu les résultats consignés dans le tableau C-170

Tableau C-170

Référence	Al/Ti	I	H	S
252	0,5	0	25	75
287	1	0	15	85
321	2	0	20	80
423	3	5	25	70

Il semble donc que le rapport Al/Ti ait une influence notable sur la stéréorégularité des polymères obtenus, le polymère le plus syndiotactique étant obtenu pour Al/Ti = 1.

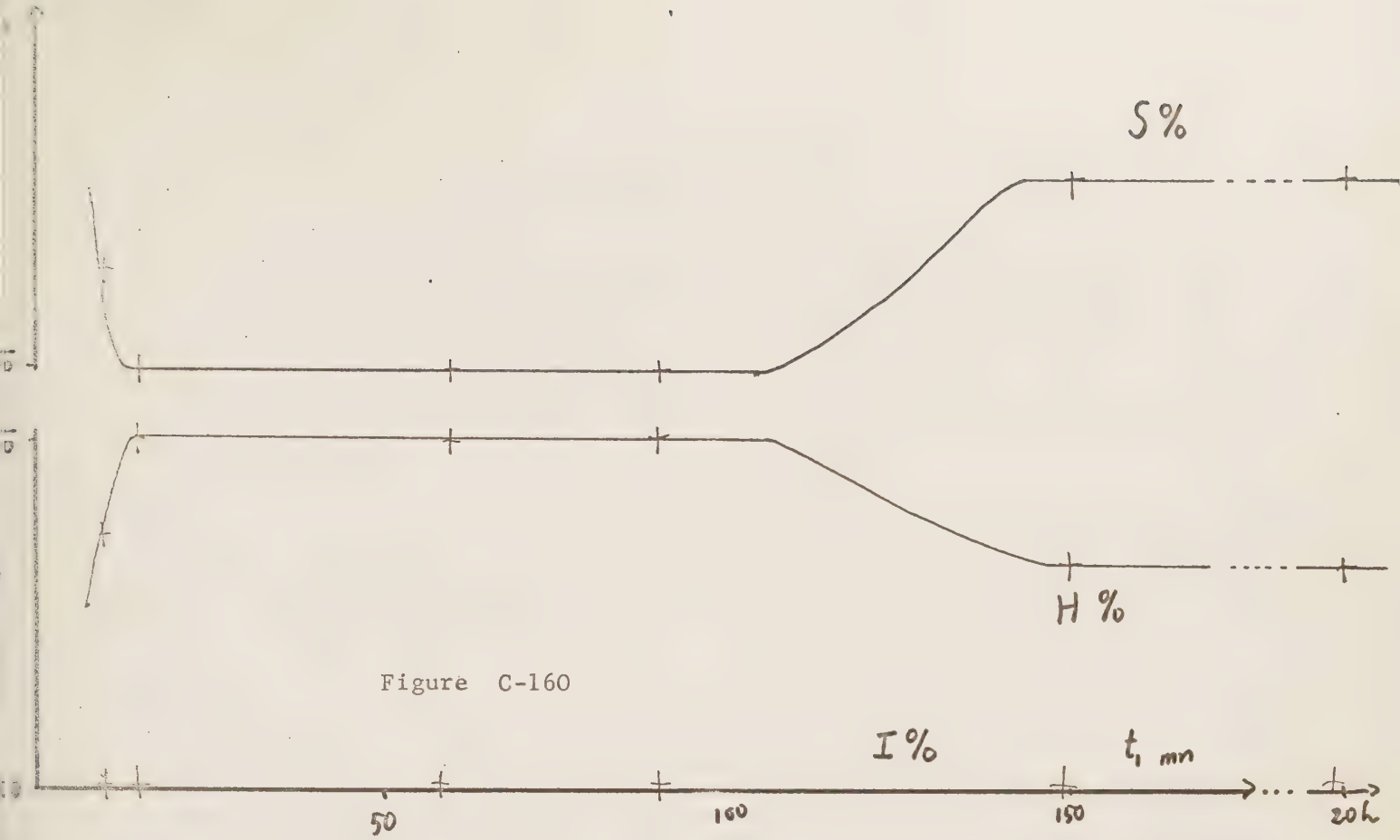


Figure C-160

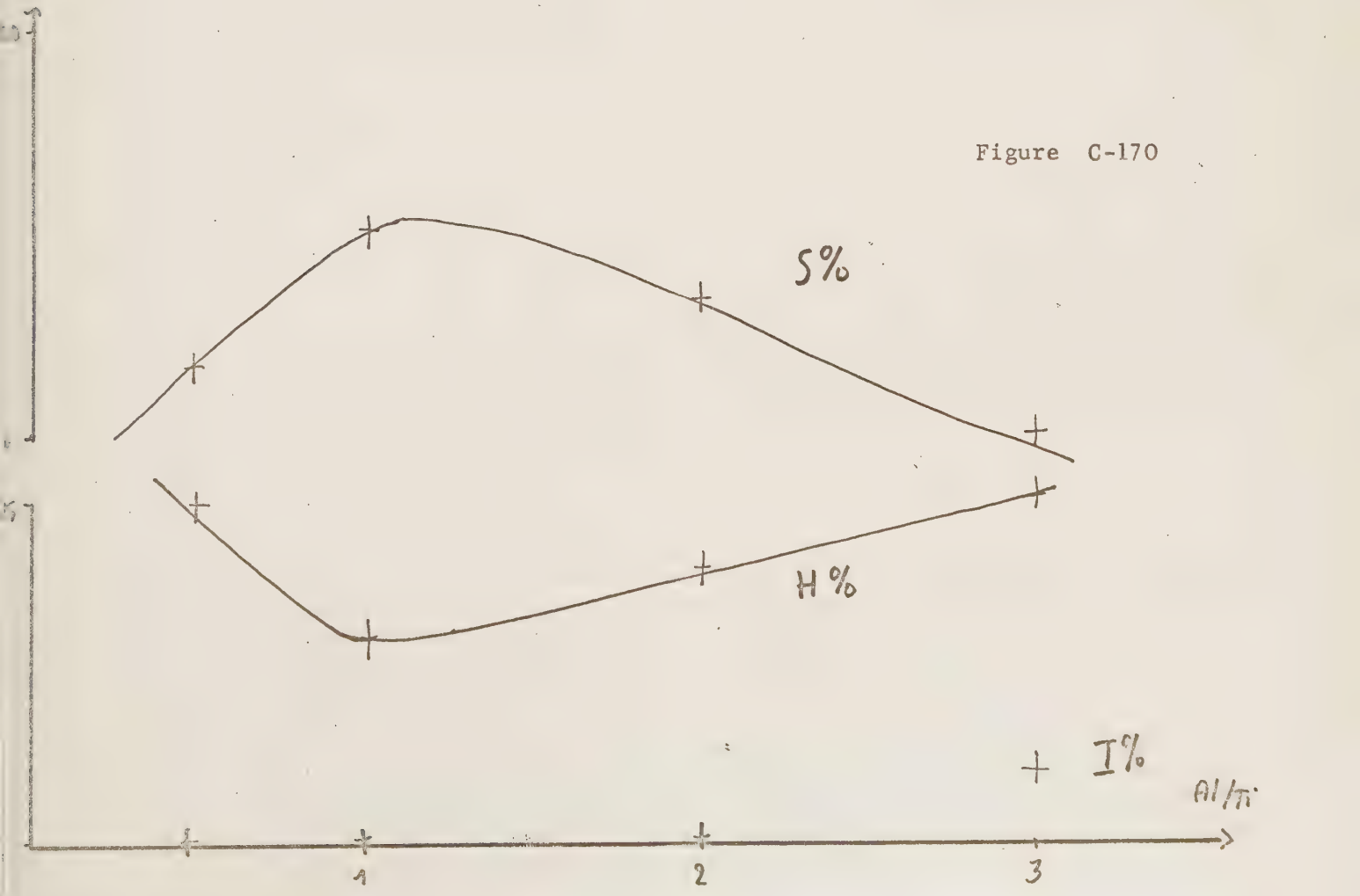


Figure C-170

D - 9 *Influence d'une dissolution fractionnée sur la stéréorégularité*

Nous avons essayé de fractionner certains polymères en les traitant par des solvants à ébullition afin de voir si ces solvants dissolvaient préférentiellement des chaînes de polymère ayant une stéréorégularité particulière.

Le polymère 395 a été traité pendant 48 heures dans un appareil de Kumagawa. L'heptane bouillant n'avait pas dissous, après 48 heures, 1 % du polymère.

Le méthyléthylcétone en avait dissous 20 % pendant le même temps. Le spectre de résonance magnétique nucléaire du polymère résiduel était identique à celui du polymère initial. La dissolution n'était donc pas stéréosensible, mais, plus vraisemblablement seules les petites masses ont été dissoutes.

I - E Application des résultats précédents

Si l'on appelle σ la probabilité qu'a un motif monomère en se fixant à l'extrémité d'une chaîne en cours de croissance, d'avoir la même configuration que le motif précédent ; désignons respectivement P_i, P_h et P_s les probabilités d'avoir une triade isotactique, hétérotactique ou syndiotactique, nous pouvons écrire :

$$P_i = \sigma^2$$

$$P_s = (1 - \sigma)^2$$

$$P_h = 2\,\sigma\,(1 - \sigma)$$

et nous pouvons tracer les courbes : $P_i = f(\sigma)$, $P_h = f(\sigma)$, $P_s = f(\sigma)$

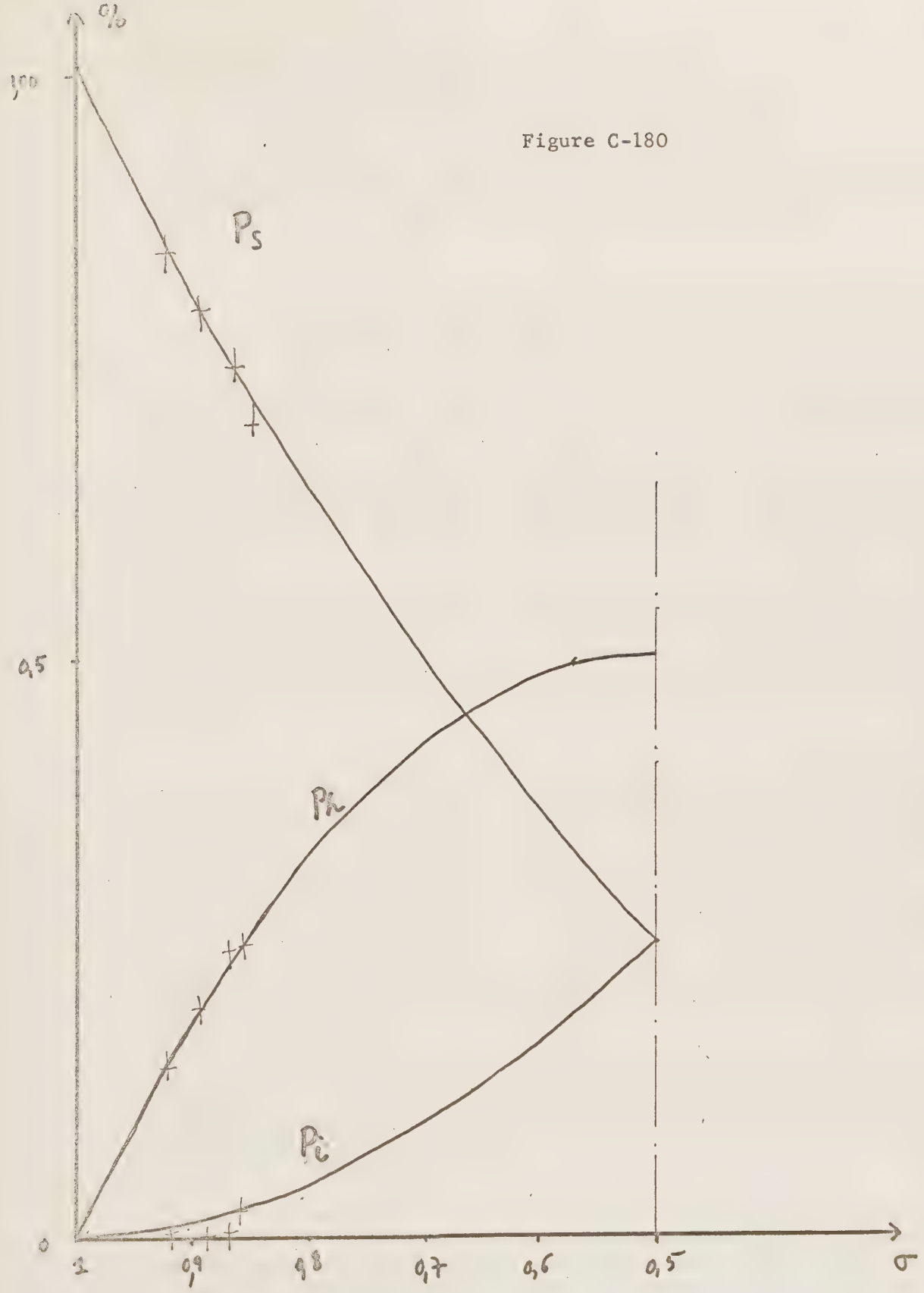
Nous admettrons, étant donné le degré de polymérisation moyen des polymères sur lesquels nous travaillons (250 à 1000), que le pourcentage obtenu pour chacune des triades, dans un polymère est égal à 100 fois la probabilité d'avoir cette triade dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré.

$$P_i = \frac{I\ \%}{100} \quad ; \quad P_h = \frac{H\ \%}{100} \quad ; \quad P_s = \frac{S\ \%}{100}$$

Si, abstraction faite des incertitudes sur la détermination des aires délimitées par les pics, les résultats obtenus se placent sur les courbes théoriques, nous pourrons écrire que dans ce cas, le processus de polymérisation est simple. (Un tel procédé est dit procédé à la Bernouilly).

Si au contraire nos résultats ne se placent pas sur les courbes théoriques, nous pourrons écrire que nous avons un processus de polymérisation dit markovien, c'est-à-dire faisant intervenir un effet pénultième (processus markovien du premier ordre) ou même antépénultième (processus markovien du second ordre).

Figure C-180



Nous avons reporté les résultats obtenus avec plusieurs de nos polymères sur les courbes théoriques et nous trouvons dans tous les cas une concordance bien supérieure à la précision de nos déterminations (de 2 à 5 % selon la résolution des spectres obtenus).

On peut donc conclure que le processus de polymérisation de l'α méthyl styrène qui prend place pour des systèmes amorceurs que nous avons utilisés, est simple ou processus à la Bernouilly.

I - F Remarques concernant le spectre de résonance magnétique nucléaire du polyindène

Nous avons enregistré le spectre de résonance magnétique nucléaire de plusieurs échantillons de polyindène. Malheureusement, même à haute température, nous n'avons obtenu aucun résultat exploitable. En effet, le spectre obtenu est fort mal résolu et on ne peut pratiquement distinguer que deux massifs : un pour les protons aromatiques et un autre pour les protons liés au cycle pentagonal. Tous ceux qui ont enregistré des spectres R.M.N. du polyindène se sont heurtés à cette difficulté. Plusieurs hypothèses peuvent être faites:

a) Les viscosités intrinsèques, dans l'ensemble assez élevées, que nous avons obtenues ne devraient pas être responsables de cette mauvaise résolution puisque à viscosité intrinsèque égale, et en opérant dans des conditions identiques, nous avons obtenu des spectres de poly (α méthyl styrène) bien mieux résolus et exploitables de façon satisfaisante.

b) Des chaînes de polymère soumises à de fortes tensions, empêcheraient le champ local d'être homogène ce qui, en élargissant considérablement chaque pic, pourrait expliquer une mauvaise résolution. Nous avons réalisé à l'aide de modèles moléculaires tous les enchaînements de polyindène possibles : polymérisation tête à queue ou tête à tête ; ouverture de la double liaison en cis ou en trans ; et cela pour les trois tacticités possibles. Nous n'avons dans aucun cas rencontré de tensions vraiment sérieuses. Cependant il faut signaler à l'appui de l'hypothèse d'une trop grande rigidité des chaînes que personne n'est jamais parvenu à obtenir le polyindène sous une forme cristalline bien que de nombreux essais aient été faits par diverses équipes.

c) De nombreux branchements ou pontages pourraient aussi, en augmentant les tensions, diminuer la résolution. Mais la grande facilité avec laquelle nous avons redissous nos polymères dans le benzène ou le toluène froid permet de supposer que ces branchements ou ces pontages ne sont pas très nombreux.

d) Enfin, si l'on admet que la stéréorégularité des polymères obtenus est médiocre et que l'un ou plusieurs des groupements méthylènes portés par le cycle pentagonal sont stéréosensibles, on peut aboutir à un spectre très complexe dont la résolution sera très malaisée.

Mais pas une de ces explications, au moins prise isolément, n'est vraiment satisfaisante. Peut-être une autre méthode telle que la résonance magnétique nucléaire du ^{13}C permettrait-elle de fournir une explication à ce phénomène?

Chapitre II

Etude des Poly (α Méthyl Styrène) obtenus par spectroscopie infra rouge

Des analyses relatives au spectre d'absorbtion infra rouge du poly (α méthyl styrène), ont été publiées par plusieurs auteurs, à la suite de travaux portant sur la polymérisation de ce monomère. (20), (21), (22), (23).

L'étude comparative des spectres des différents polymères que nous avons préparés devrait pouvoir nous donner plusieurs types d'informations selon la nature des bandes étudiées. Ainsi Reiss (24) et Zerbi & Coll. (25) proposent de distinguer:

. les bandes de régularité
. les bandes de stéréorégularité ou de conformation
. les bandes de cristallinité.

a) Les premières qui sont caractéristiques du polymère à l'état solide disparaissent à la fusion ou à la dissolution du polymère. Elles sont associées à des vibrations intramoléculaires.

b) Les secondes, qui sont également associées à des vibrations intramoléculaires ne dépendent que de la stéréorégularité des chaînes du polymère et sont donc indépendantes de l'état physique du polymère.

c) Les bandes de cristallinité sont au contraire associées à des vibrations intermoléculaires et dépendraient donc de la microstructure du polymère.

Les informations que nous chercherons à obtenir à partir des spectres d'absorption des polymères que nous avons préparés vont, en conséquence, se situer à deux niveaux :

- Quelle est l'influence des conditions de polymérisation sur le spectre du polymère obtenu ?

- Quelle sera l'influence des traitements physiques subits par ces polymères sur leur spectre d'absorption ?

II - A Influence sur le spectre des conditions de polymérisation

Nous avons fait à peu près systématiquement le spectre d'absorption des polymères que nous avons préparés, en opérant toujours dans les mêmes conditions : par évaporation d'une solution du polymère à étudier à 20 $g.l^{-1}$ dans le benzène.

Nous n'avons observé aucune différence entre les spectres des différents polymères, quelles que soient leur viscosité intrinsèque et les conditions de polymérisation.

En conséquence, nous bornerons-nous dans ce qui suit à étudier l'influence de l'état physique des polymères sur les spectres qui leur correspondent.

II - B Influence sur le spectre infra rouge de l'état physique du polymère

1 - Influence du solvant utilisé pour faire le film

Nous avons, pour faire les films, utilisé différents solvants et comparé les résultats obtenus.

Dans tous les cas, les spectres sont pratiquement identiques. Ils sont mieux résolus lorsque nous utilisons comme solvant le benzène ou le toluène que lorsque nous utilisons le chloroforme, le chlorure de méthylène qui s'évaporent trop rapidement, ou la méthyléthylcétone qui donne des films voilés.

Signalons que, quel que soit le solvant utilisé, le film obtenu est fortement chargé d'électricité statique.

Lorsque l'on utilise le benzène ou le toluène, on observe deux pics assez intenses à 675 et 730 cm^{-1} qui n'apparaissent pas dans les films faits avec du chloroforme ou de la méthyléthylcétone ; mais dans ce dernier cas, on observe un pic à 1750 cm^{-1}. Cela veut dire qu'il reste dans les films du solvant occlus alors qu'ils ont été séchés sous vide dans une étuve à 45°C pendant une nuit au moins.

Les spectres que nous avons trouvés dans la littérature présentent le plus souvent les pics à 675 et 730 cm^{-1}.

2 - Influence du recuit sur le spectre infra rouge

Les polymères recuits et mis en pastille,n'ayant pas donné de spectre exploitable, c'est en utilisant des films sur lesquels nous avons fait les recuits que les résultats ont été les meilleurs.

Nous avons effectué ces recuits à des températures situées soit au dessus soit au dessous de la température de fusion totale et suivis de refroidissements rapides (trempe), ou lents, ou très lents.

Les variations observées ne nous permettent pas d'étudier avec précision l'influence de chacun des facteurs : temps et température de recuit, vitesse de refroidissement... bien que Sakurada (20) ait proposé une étude du spectre d'absorbtion infra rouge en fonction de la température de recuit.

Nous pouvons néanmoins faire les remarques générales suivantes :

a) Dans tous les cas, la résolution du spectre du produit recuit est moins bonne que celle du produit non recuit. On peut donc dire qu'il s'est produit des réarrangements, même à des températures inférieures à la température de fusion du polymère.

b) La seule modification vraiment notable se situe entre 850 et 890 cm^{-1}. Sakurada (20) signalait, après recuit, l'apparition d'un pic à 890 cm^{-1}. Nous avons pour notre part constaté :

- pour un recuit suivi d'un refroidissement lent ou très lent, une faible modification de cette région ;

- pour un recuit suivi d'un refroidissement rapide, une forte modification de cette région, mais si le recuit est suivi d'un nouveau recuit avec refroidissement lent, nous avons disparition du phénomène.

Nous sommes bien ici en présence d'une bande de cristallinité puisqu'elle dépend de l'état physique. Le fait qu'elle n'apparaisse qu'après recuit et trempe s'explique par le fait que le poly (α méthyl styrène) a sa température de transition vitreuse du second ordre située vers 170°C. Le polymère ne peut cristalliser qu'au dessus de cette température et il doit être refroidi brusquement si l'on veut conserver la cristallinité obtenue.

C'est pourquoi les résultats que nous avons obtenus par étirage du polymère à chaud suivi de trempe sont meilleurs que ceux obtenus par recuit avec refroidissement rapide.

Les films obtenus par évaporation d'une solution de benzène présentent déjà un léger épaulement à 890 cm^{-1} ce qui dénote un certain arrangement des chaînes. Ce sont les seuls films qui, après traitement thermique amènent des résultats appréciables.

Avec la méthyléthylcétone, solvant pourtant très utilisé pour faire cristalliser les polymères, nous n'avons obtenu aucun résultat.

II - C Essai d'étude de fibres de polymère par dichroïsme infra rouge

Nous avons obtenu après étirement suivi de trempe des fibres de polymère présentant un pic de cristallinité plus net que celui des produits décrits dans la littérature. Nous avons en conséquence essayé de faire sur ces produits une étude de dichroïsme infra rouge.

Nous rappelons que lorsqu'un composé est éclairé par une onde infra rouge polarisée, deux cas peuvent se produire pour une vibration déterminée :

- Le vecteur champ électrique de l'onde incidente est parallèle au vecteur vibration, dans ce cas l'absorption est maximum.

- Le vecteur champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire au vecteur vibration ; dans ce cas l'absorption est minimum.

Dans les positions intermédiaires, l'absorption dépend de l'importance de la composante du vecteur champ électrique sur la direction du vecteur vibration;

Il est évident que s'il existe une position privilégiée pour l'orientation des chaînes, cette technique permettra de repérer l'orientation des groupes latéraux par rapport à cette direction.

On peut ainsi déterminer pour n'importe quelle bande les intensités d'absorption $I_{//}$ et $I_{\perp}$ correspondant aux deux directions de polarisation dont l'une sera choisie parallèle à la direction d'étirement de la fibre de polymère.

On appellera rapport de dichroïsme le rapport de ces intensités :

$$R = \frac{I_{//}}{I_{\perp}}$$

Bien qu'il puisse être compris entre 0 et l'infini, il ne varie pas au-delà de 0,1 ou 10 même pour un échantillon très cristallin.

Nos échantillons, comme le confirmera l'étude par diffraction de rayons X, ne sont que faiblement cristallins et il est à prévoir que les valeurs du rapport de dichroïsme que nous obtiendrons seront très voisines de 1.

Après avoir étudié et comparé les résultats obtenus avec cinq de nos échantillons, nous indiquerons les bandes qui sont sensibles à l'orientation de la vibration incidente et la direction qui semble la plus probable.

raie (cm^{-1})	direction probable
1602	$\perp$
1583	$\perp$
1497	$\perp$
1445	$\perp$
1110	//
1097	//
908	//
890	//

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude de dichroïsme du poly (α méthyl styrène) mais nous avons observé, à titre de comparaison les études de dichroïsme faites sur le polystyrène (26), le poly (p. fluorostyrène) (27) et quelques poly (deuterostyrène) (28).

Dans le polystyrène, le poly (trideutero-α,β,β styrène) et le poly (p.deuterostyrène), on retrouve des raies

à 1602 cm^{-1}
1583 cm^{-1} dont le rapport de dichroïsme $R_{\perp}/R_{//}$
1497 cm^{-1} est plus grand que 1.
1445 cm^{-1}

Dans le polystyrène, on retrouve également les raies à 908 et 890 cm^{-1} dont le rapport de dichroïsme $R_{\perp}/R_{//}$ est inférieur à l'unité.

Tadokoro & Coll. (26) attribuent les premières raies à des V (C — C) aromatiques et les secondes à des γ (C — H) du cycle aromatique.

Les résultats de cette étude de dichroïsme s'interprètent alors facilement : ils signifient que les noyaux aromatiques dans le poly (α méthyl styrène) sont plutôt placés perpendiculairement à la chaîne ; ce qui est conforme à la configuration donnée par les modèles moléculaires.

Ces résultats sont également conformes à ceux obtenus par Onishi & Coll. (27) pour le polystyrène. Des résultats très comparables ont été obtenus par Kabayashi & Coll. (28) avec le poly (p. fluorostyrène) cristallin.

dichroïsme infra rouge de poly α méthyl styrène en fils

Chapitre III

Etude par diffraction de Rayons X des polymères obtenus

III - A Introduction

Par suite des interactions moléculaires s'exerçant entre les chaînes de polymère, celles-ci devraient s'organiser, à l'état solide, de telle sorte que l'énergie libre du système soit minimale. Il en résulterait une organisation des macromolécules analogue à celle existant au sein d'un cristal de petites molécules. C'est bien ce que l'on observe pour le graphite, le mica, le diamant ou pour certains polymères organiques naturels tels que l'hémoglobine. Mais à quelques rares exceptions près, il a fallu pour obtenir des polymères ayant une cristallinité notable, la découverte d'amorceurs stéréospécifiques tels que ceux de Ziegler-Natta et de méthodes physiques permettant aux chaînes de s'organiser en zones cristallines tels que : les recuits, les étirements dans certaines conditions, ou les traitements par des solvants appropriés. Même dans les meilleurs cas, un polymère n'est pratiquement jamais parfaitement cristallin (autrement dit son degré de cristallinité n'est jamais égal à 1).

On observe le plus souvent la présence de cristallites, ou zones cristallines, noyées dans des zones amorphes, sans que les deux types aient jamais pu être séparés.

La cristallinité d'un polymère dépend avant tout de la stéréorégularité des chaînes qui le composent et du traitement physique qu'il a subi. Certains accidents structuraux tels que les branchements où les pontages peuvent gêner considérablement la cristallisation en empêchant les chaînes de se placer parallèlement les unes aux autres.

Parmi les méthodes qui permettent d'étudier la cristallinité, on peut citer :

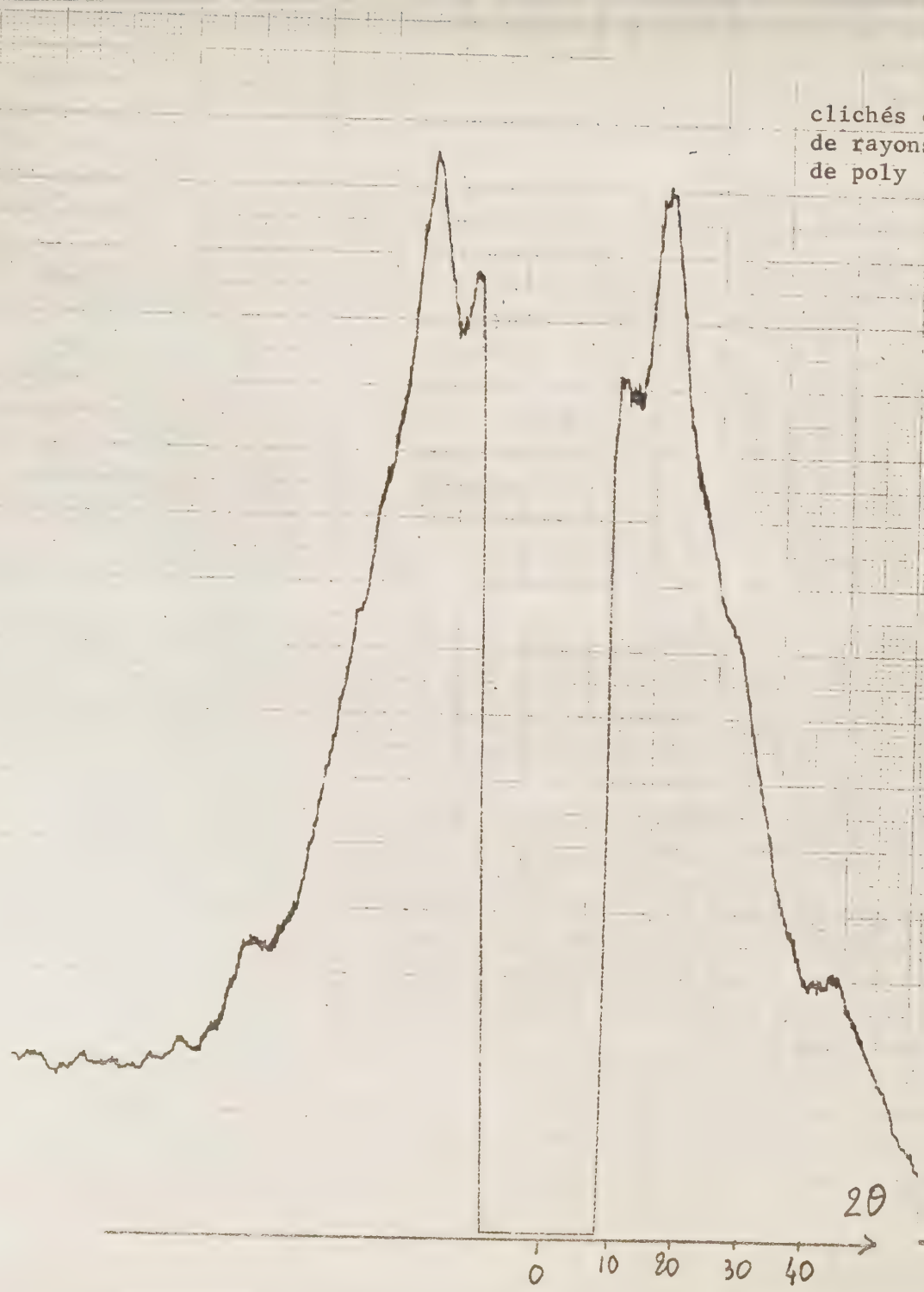
a) la spectroscopie infra rouge : lorsque le spectre du polymère contient une bande caractéristique de l'état amorphe et une autre, caractéristique de l'état cristallin et distincte de la précédente.

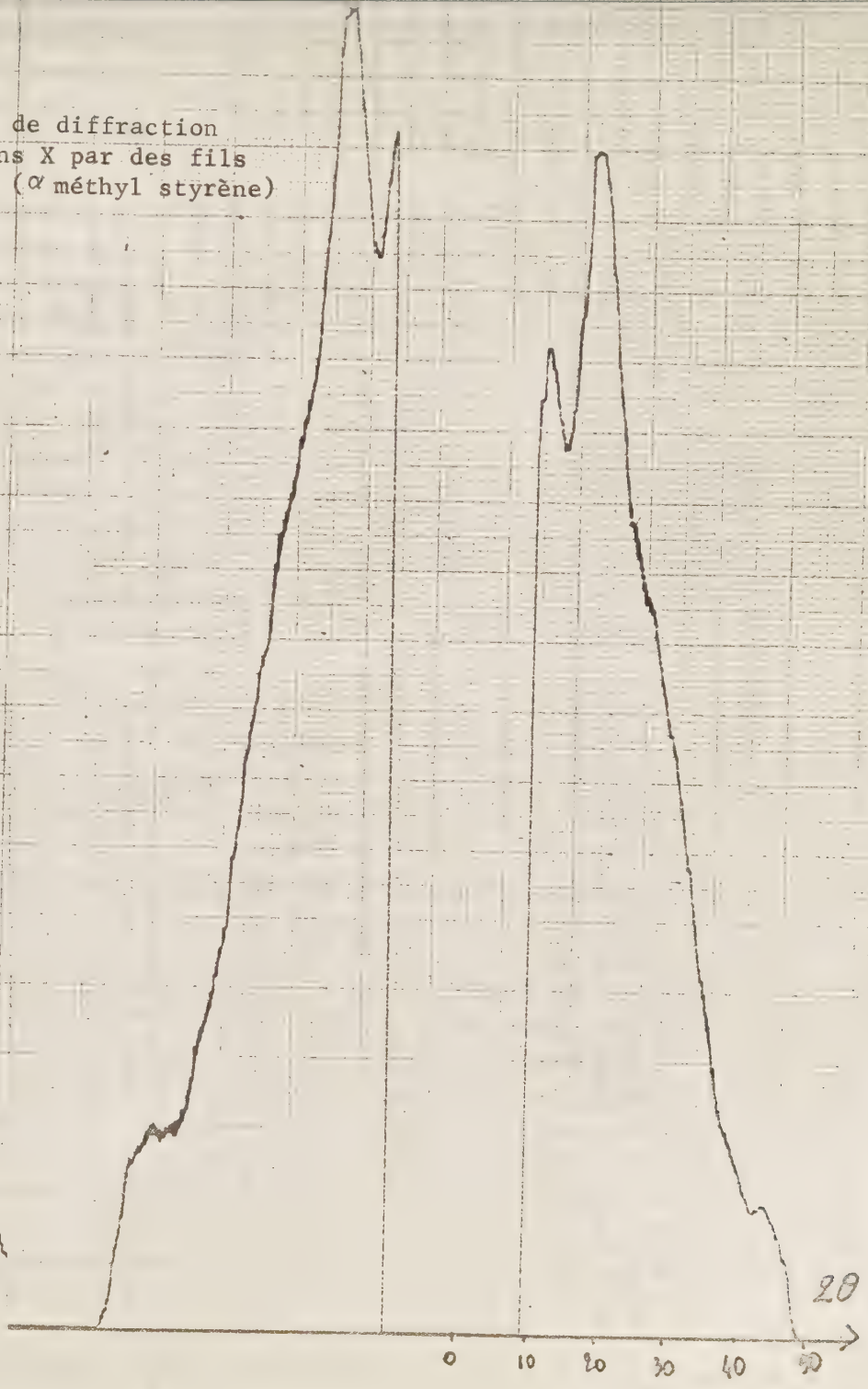
b) les mesures de masse volumique : on utilise le fait que les zones cristallines n'ont pas en général la même masse que les zones amorphes.

c) la diffraction de Rayons X.

Le cliché de diffraction d'un polymère peut contenir, en plus des raies correspondant à la diffraction par les plans réticulaires des zones cristallines, des halos diffus correspondant à la diffraction par les zones amorphes. Ces halos signifient que, dans ce polymère, une même distance se retrouve fréquemment entre deux atomes ou deux molécules.

clichés de diffraction
de rayons X par des fils
de poly (α méthyl styrène)





III - B Conditions opératoires

Nous avons employé la méthode Debye-Scherrer en utilisant une chambre de 57,3 mm de diamètre. L'échantillon est placé dans un tube de Lindemann de 0,3 mm où il est soumis pendant 2 heures à une irradiation par la raie Cu K_α (tube alimenté sous 42 kv, 20 mA). Les conditions de développement ont été rigoureusement identiques pour tous les films.

III - C Résultats

Les angles de diffraction ont été reliés aux distances réticulaires par application de la relation de Bragg.

Nous n'avons traité par cette méthode que des polymères dont le spectre d'absorption infra rouge présente un pic à 890 cm^{-1}. Ils étaient soit recuits, soit recuits et trempés, soit recuits puis étirés à chaud.

Tous les polymères étudiés ont donné des spectres ayant le même aspect, en particulier les maxima d'intensité apparaissent toujours pour les mêmes valeurs de 2 θ. Les résultats sont donnés par le tableau C-III-A.

Tableau C-III-A

	2 θ(°)	d (Å)
tube seul	halo diffus pour $0 < 2\theta < 35$ présentant un maximum d'intensité pour $2\theta = 24°$	
polymères traités	11 intense	$8,2 \pm 0,5$
	18 très intense	$5,0 \pm 0,2$
	24 maximum du halo précédent	
	29 très faible	$3,2 \pm 0,2$
	44 faible	$2,2 \pm 0,1$

Les spectres de diffraction que nous obtenons sont constitués de raies et non de halos diffus, mais ces raies sont diffuses. Cela signifie qu'elles sont produites par des cristallites qui sont noyées dans des zones amorphes. Des formules permettent de connaître, à partir de l'épaisseur des raies, la dimension des cristallites. Mais elles ne sont vérifiées que dans certaines conditions relatives notamment à la forme et à la répartition des cristallites. Il n'est pas possible de dire dans le cas des produits que nous traitons si ces conditions sont vérifiées ou non.

Plusieurs auteurs ont publié des spectres de rayons X du poly (α méthyl styrène) : Heisberger (29), Sakurada (30), (31) et Okamura (32). Nous reproduisons dans un tableau les résultats obtenus par ces différents auteurs.

Sakurada & Coll. ont trouvé que les angles de diffraction correspondant aux maxima d'intensité différaient légèrement selon les traitements thermiques auxquels ils soumettaient leurs polymères, et selon le mode d'amorçage par lequel ils les obtenaient.

Les polymères obtenus par Okamura & Coll. (32) (amorceur : trifluorure de bore) avaient été traités par des solvants à reflux. Différents résultats relevés dans la bibliographie sont décrits dans le tableau C-III-B.

Tableau C-III-B

auteurs	Heisberger	Sakurada	Okamura	nos résultats
d (Å)	9,19	9,1	8,74	$8,2 \pm 0,5$
	5,24	5,4	5,02	$5,0 \pm 0,2$
			3,70	
			3,08	$3,2 \pm 0,2$
				$2,2 \pm 0,1$

Nos résultats, assez voisins de ceux d'Okamura le sont déjà moins de ceux d'Heisberger et de Sakurada. Les polymères que nous avons étudiés semblent actuellement les seuls à présenter une raie pour $2\theta = 44°$. La distance réticulaire à laquelle correspond cet angle (2,1 Å) pourrait laisser penser qu'elle est due à un résidu d'amorceur.

Cependant, l'étude par les rayons X d'un polyindène obtenu avec le même amorceur : $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$, Al/Ti = 1 n'a pas donné de pic correspondant à cet angle de diffraction.

Quoi qu'il en soit, cette étude par diffraction de rayons X permet de conclure avec presque certitude qu'il existe dans les échantillons traités des zones cristallines. Mais il est difficile à l'aide de ces résultats d'élaborer des conclusions plus avancées. Ainsi, on ne peut, par la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour le polystyrène isotactique cristallin, dire si la structure des polymères que nous avons étudiés est du même type.

En ce qui concerne les échantillons de polyindène que nous avons étudiés, et qui avaient été recuits à différentes températures, nous n'avons pas observé l'apparition de raies de diffraction exploitables.

Chapitre IV

Etude des polymères obtenus par chromatographie sur gel perméable

IV - A Introduction

La chromatographie de partage en phase liquide sur gel perméable est une méthode qui permet d'évaluer directement et rapidement la polydispersité d'un polymère.

Les colonnes utilisées contiennent un polymère réticulé et gonflé. Le diamètre des pores est choisi en fonction des masses molaires des polymères à étudier. Une macromolécule ne pénètre que dans les pores susceptibles de la contenir. Aussi, une macromolécule plus petite que les pores les plus petits aura un volume d'élution égal au volume total disponible de la colonne ; tandis qu'une macromolécule plus grosse que les plus grands pores aura un volume d'élution égal au volume interstitiel. Une macromolécule d'une taille intermédiaire aura un volume d'élution compris entre les deux précédents.

L'éluant passe ensuite dans un réfractomètre différentiel relié à un enregistreur. La différence d'indice Δn entre l'indice relevé à un instant donné t et l'indice du solvant pur est proportionnelle à la concentration en polymère ayant une masse sortant à l'instant t et à l'incrément d'indice $\Delta n/\Delta c$ qui est constant pour un polymère donné.

Le chromatogramme obtenu est donc fonction :

- en abscisse, du temps d'élution et donc de la masse moléculaire du polymère ;
- en ordonnée, de la concentration en polymère des différentes masses.

Après étalonnage par des échantillons monodispersés ayant des masses molaires connues, on est en mesure de donner directement la répartition des masses molaires dans les échantillons à étudier.

IV - B Rappel de définitions

Soit un polymère donné qui contienne N_i molécules de masse moléculaire M_i ;
on appellera masse moléculaire moyenne en nombre : $\overline{M}_N$ le rapport :

$$\overline{M}_N = \frac{\Sigma N_i M_i}{\Sigma N_i}$$

on appellera masse moléculaire moyenne en poids, $\bar{M}_W$ le rapport :

$$\bar{M}_W = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\Sigma N_i M_i}$$

Le rapport $\bar{M}_W/\bar{M}_N$ nous servira de mesure de la poly dispersité d'un polymère donné.

Soit dans un chromatogramme obtenu par chromatographie sur gel, h_i la différence d'indice correspondant à un polymère de masse M_i. h_i étant proportionnel à la concentration en chaînes de masse M_i dans le polymère, les formules précédentes deviennent :

$$\bar{M}_N = \frac{\Sigma h_i/M_i}{\Sigma h_i}$$

$$\bar{M}_W = \frac{\Sigma h_i M_i}{\Sigma h_i}$$

L'étude du chromatogramme obtenu pour chaque polymère donne en conséquence une mesure de $\bar{M}_W$, de $\bar{M}_N$ et de $\bar{M}_W/\bar{M}_N$; ainsi qu'une courbe de répartition en fonction du temps d'élution donc en fonction de la concentration respective des différentes masses molaires dans le polymère. Afin que ces courbes soient comparables entre elles, nous porterons non pas les h_i obtenus mais :

$$\frac{h_i}{\Sigma h_i}$$

IV - C Conditions opératoires

a) Pour les poly (α méthyl styrènes)

Appareil GPC 200 waters.

Solvant : trichloro-1,2,4 benzène, débit: 1 ml.mn^{-1}.

Température : colonnes 130°C ; réfractomètre : 135°C.

Jeu de 4 colonnes remplies de gel de polystyrène réticulé (1.10^7 ; 9.10^5 ; 4.10^5 ; 5.10^4).

Ces chromatogrammes ont été réalisés dans les laboratoires de recherche de la Compagnie Française de Raffinage.

b) Pour les polyindènes

Appareil : ALC/GPC 501 waters.

Solvant : benzène ; débit 1,6 $ml.mn^{-1}$.

Température ambiante.

Jeu de 5 colonnes remplies de gel de polystyrène réticulé. (1600-2000 ; 7000 à 14 000 ; 40 000-100 000 ; 10^5-3.10^5 ; 3.10^5 à 10^6).

L'absence d'une colonne retenant efficacement les polymères de masse moléculaire supérieure à 5.10^6 fait que dans cette région, nos chromatogrammes de polyindène seront définis avec une beaucoup moins bonne précision.

Pour les polyindènes, comme pour les poly (α méthyl styrènes), nous avons dû nous limiter à l'étude de l'influence de certains facteurs sur la polymérisation amorcée par le système $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$.

IV - D Etude des chromatogrammes des poly (α méthyl styrènes)

D - 1 Polymères obtenus à l'aide d'amorceurs simples

Pour les polymères obtenus avec $TiCl_4$ (réf. 353) ou $Al(C_2H_5)_2Cl$ (réf. 352) dans les conditions décrites dans le tableau B-100 , les chromatogrammes obtenus présentent un maximum bien prononcé et aucune autre particularité. Nous admettrons que dans tous les cas, lorsqu'un amorceur simple est utilisé, le chromatogramme ne présente qu'un maximum (la réciproque ne pouvant être vraie).

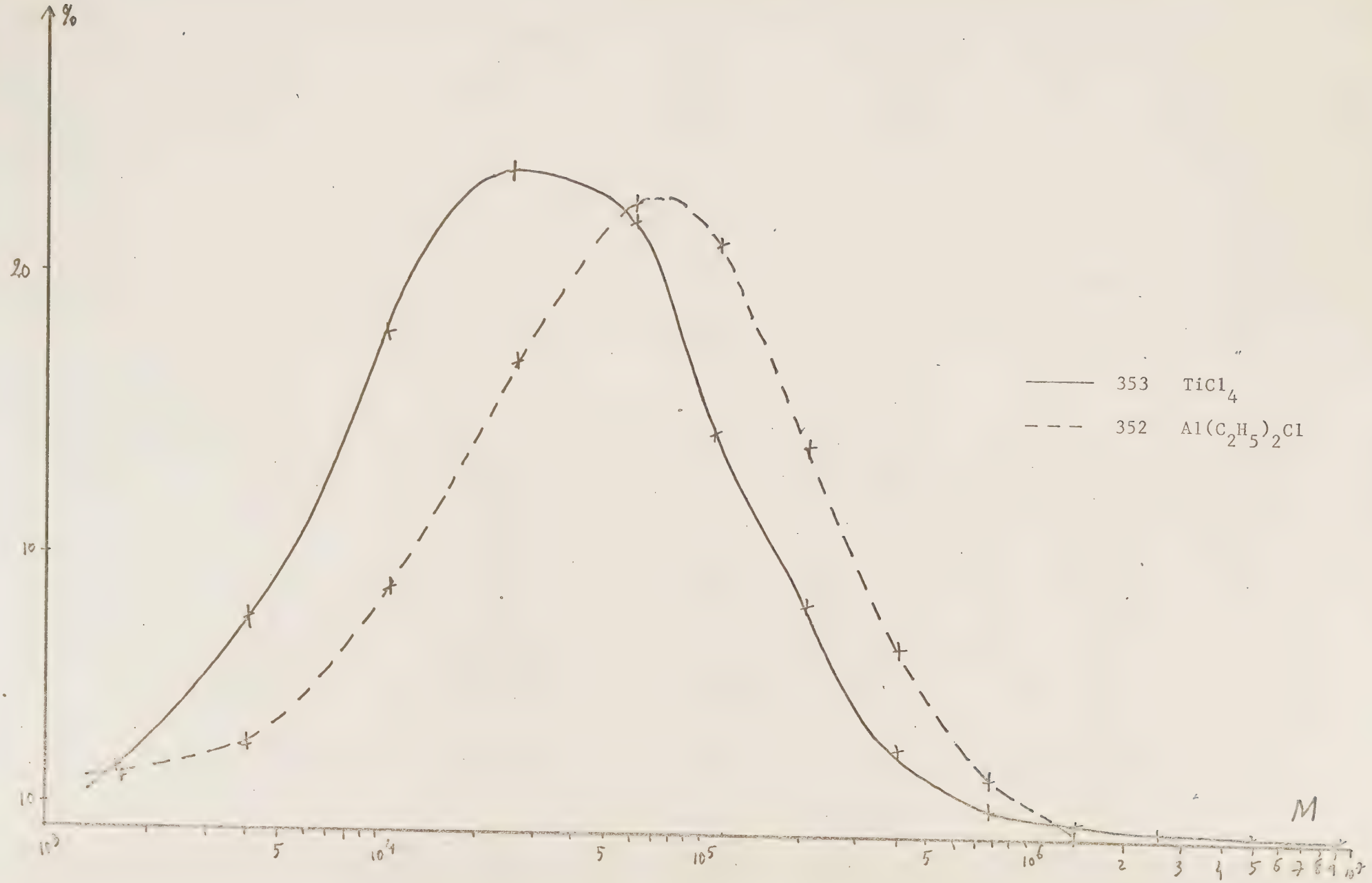
D - 2 Etude de l'influence du rapport Al/Ti

Cette étude présente un grand intérêt puisque, comme nous l'avons vu, il est généralement admis que, selon le rapport Al/Ti, la forme qui amorce n'est pas la même ; et que, en conséquence pour certaines valeurs du rapport Al/Ti, plusieurs formes susceptibles d'amorcer la polymérisation peuvent cohabiter.

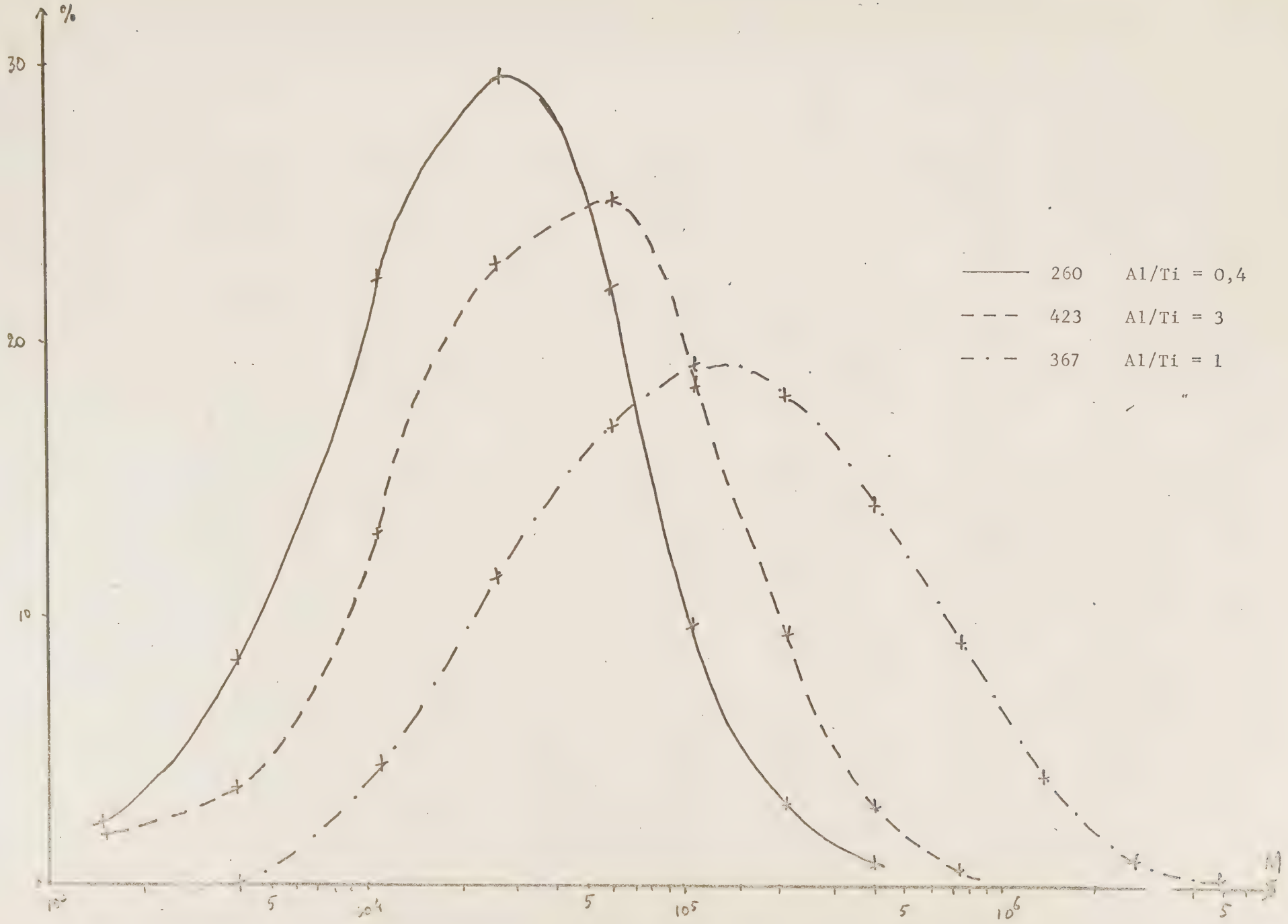
Les conditions d'obtention des polymères étudiés ci-dessous ont été décrites dans le tableau B-210.

a) pour Al/Ti = 0,4, le chromatogramme obtenu est sensiblement identique à celui obtenu pour un polymère amorcé par $TiCl_4$ (réf. 260). On observe cependant un léger épaulement correspondant aux masses moléculaires voisines de 60.10^3.

Amorceur simple



Influence du rapport Al/Ti



b) *pour Al/Ti = 1* (réf. 367), nous obtenons un chromatogramme beaucoup plus élargi, le maximum correspondant à des masses moléculaires voisines de 15.10^4.

c) *pour Al/Ti = 3* (réf. 423), le chromatogramme obtenu présente un maximum pour des masses moléculaires voisines de 5.10^4. Nous observons en outre un épaulement correspondant à des masses moléculaires voisines de 15.10^4, c'est-à-dire au maximum du chromatogramme précédent.

Nous pouvons donc conclure que plusieurs formes susceptibles d'amorcer la polymérisation interviennent et que certaines interviennent pour plusieurs valeurs du rapport Al/Ti. Nous ne sommes donc pas en général en présence d'une seule forme susceptible d'amorcer la polymérisation.

D - 3 Etude de l'influence des conditions de vieillissement de l'amorceur

Les conditions d'obtention des polymères étudiés ci-dessous ont été décrites dans les tableaux B-230 ; B-240 ; B-250.

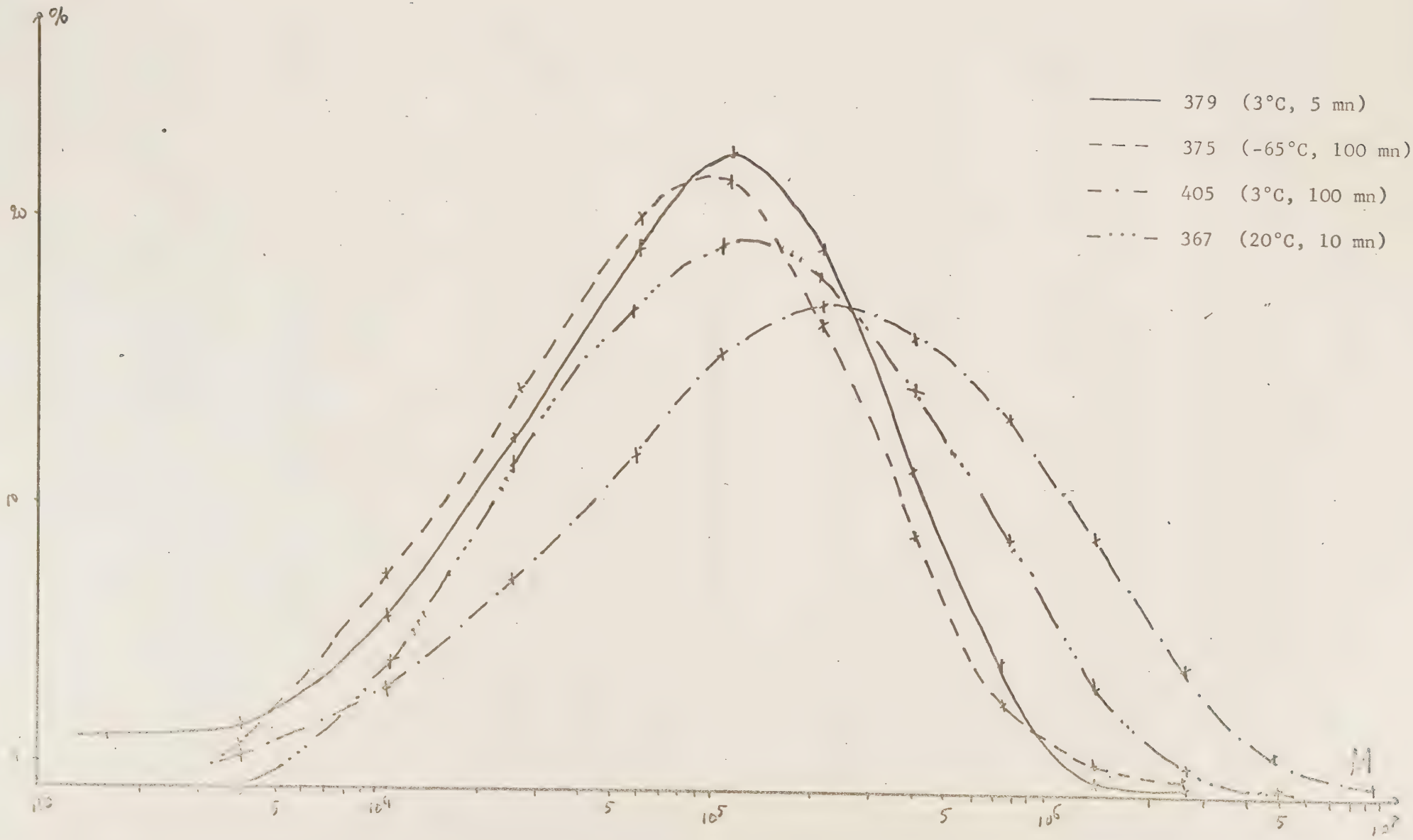
a) pour des vieillissements de 100 mn à -65°C (réf. 375) ou de 5 mn à 3°C (réf. 379), nous obtenons un chromatogramme de même aspect avec un maximum correspondant à des masses moléculaires voisines de 10^5.

b) pour un vieillissement de 100 mn à 3°C (réf. 405), nous obtenons un chromatogramme à maximum très large, correspondant à des masses moléculaires allant de 10^5 (emplacement du maximum des deux chromatogrammes précédents) à 35.10^4.

c) pour un vieillissement de 5 mn à 20°C (réf. 367), nous obtenons, comme pour le chromatogramme précédent, un maximum très large, et s'étalant sur le même domaine. Néanmoins, le maximum est ici plus accentué pour les masses molairès voisines de 10^5 comme dans le cas du vieillissement à basse température.

Cela prouve une fois de plus l'influence du temps et de la température de vieillissement de l'amorceur. Nous constatons que les formes qui amorcent varient avec les conditions de vieillissement ; mais qu'une même forme peut intervenir après des vieillissements très différents. De toute façon, nous n'avons pas une espèce unique d'agent amorceur, surtout pour des vieillissements effectués à 20°C.

Influence du temps de vieillissement de l'amorceur



D - 4 Etude de l'influence du temps de polymérisation

Lorsque nous avions étudié l'influence sur le rendement et la viscosité intrinsèque des polymères obtenus du temps de polymérisation, les résultats obtenus nous avaient beaucoup surpris. Aussi avons-nous étudié par chromatographie sur gel quelques-uns des polymères obtenus au cours des expériences décrites dans le tableau B-280.

a) t_2 = 5 mn (réf. 431), nous obtenons un chromatogramme au maximum très élargi, et nous constatons la présence en quantité notable de chaînes de masses molaires inférieures à 1000 alors que nous trouvons déjà dans le polymère des masses molaires égales à 3.10^6.

b) pour t_2 = 90 mn ou t_2 = 20 h. (réf. 430, 367), nous obtenons des chromatogrammes assez semblables et conformes à ceux décrits précédemment. Nous n'observons plus la présence en quantité notable de produits de masses moléculaires inférieures à 5000.

Ces observations ne suffisent pas à expliquer les résultats obtenus pour le rendement et la viscosité intrinsèque des polymères considérés.

IV - E Etude des chromatogrammes des polyindènes

E - 1 Polymères obtenus à l'aide d'amorceurs simples

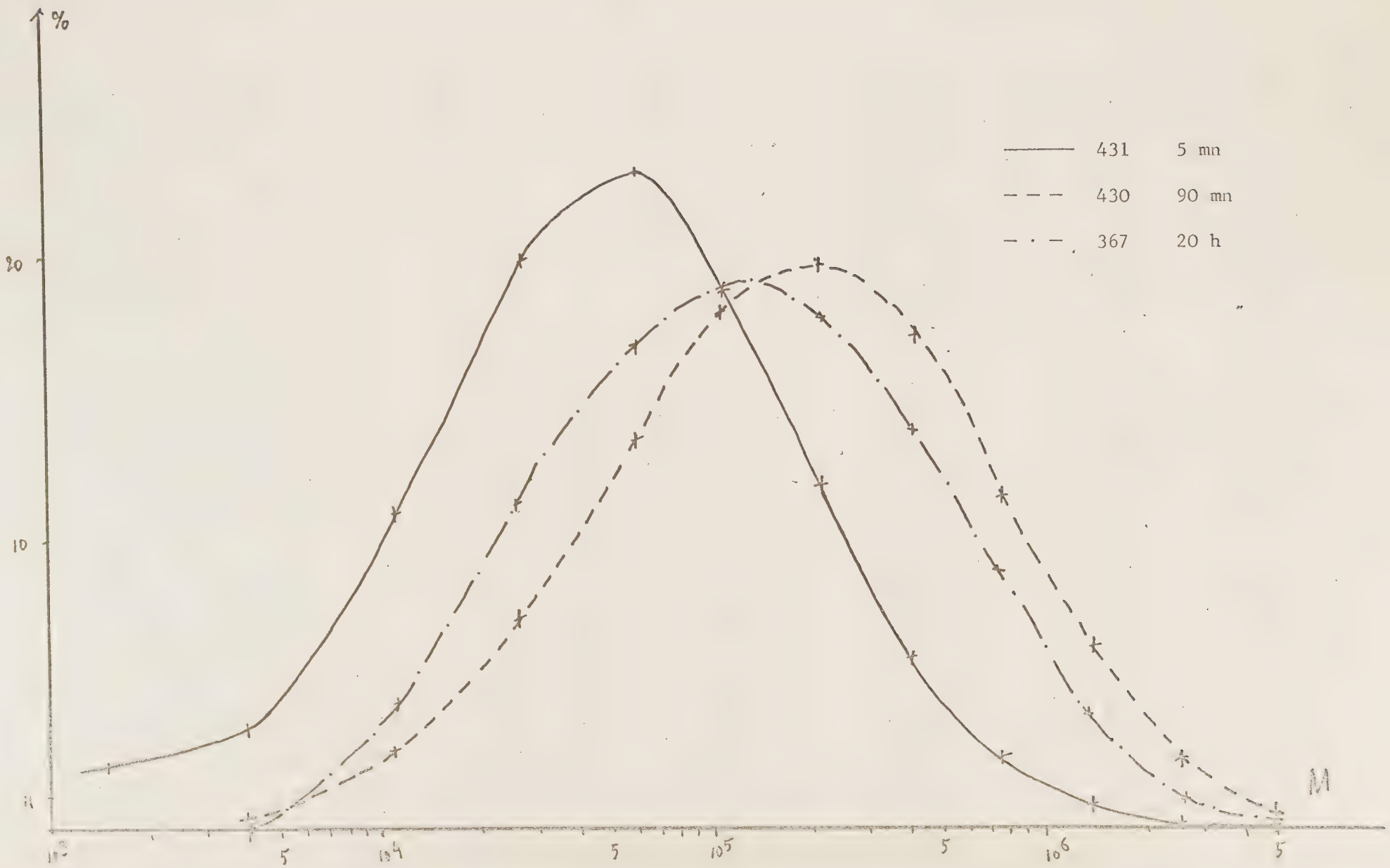
Nous avons tout d'abord étudié les chromatogrammes des polymères obtenus avec $TiCl_4$ (réf. 851) et avec $Al(C_2H_5)_2Cl$ (réf. 853) obtenus dans les conditions décrites dans le tableau B-400. Les chromatogrammes obtenus sont très semblables et ne présentent pas de particularité. Nous les utiliserons comme référence en admettant qu'un amorceur simple donne un chromatogramme ayant cette allure.

E - 2 Etude de l'influence du rapport Al/Ti

Nous avons reproduit les chromatogrammes des polymères correspondant à Al/Ti = 0,5 (réf. 625) ; 1 (réf. 626) ; 2 (réf. 628) ; 3,5 (réf. 631). Les conditions d'obtention de ces polymères ont été décrites dans le tableau B-310. Aucun des 4 chromatogrammes obtenus n'est identique à ceux obtenus avec un amorceur simple.

a) Al/Ti = 0,5, nous obtenons un maximum pour des masses molaires voisines de $2,5.10^6$, comme pour un polymère amorcé par $TiCl_4$ seul. Mais nous obtenons en outre un épaulement assez marqué pour des masses molaires comprises entre 10^5 et 10^6.

Influence du temps de polymérisation



b) *Al/Ti = 1*, nous obtenons ici un maximum pour des masses molaires voisines de 10^6. La courbe présente le même épaulement que la précédente ; et un autre épaulement pour des masses molaires voisines de $2{,}5.10^6$ qui correspondaient au maximum du chromatogramme précédent.

c) *Al/Ti = 2 et Al/Ti = 3,5*, car ces deux courbes sont superposables aux précisions des mesures près, nous obtenons un maximum correspondant à des masses de 25.10^4 et un maximum moins marqué correspondant à des masses molaires voisines de $2{,}5.10^6$, masses pour lesquelles nous avions déjà trouvé un maximum ($TiCl_4$ seul ou Al/Ti = 0,5), ou un épaulement (Al/Ti = 1).

Nous pouvons conclure au vu de ces chromatogrammes que pour ce système d'amorceur, nous ne sommes pas en présence d'une seule forme susceptible d'amorcer la polymérisation. Pour un vieillissement identique, la variation du rapport Al/Ti va faire varier de façon continue la répartition dans la solution des formes susceptibles d'amorcer la polymérisation.

E - 3 *Etude d'un polymère obtenu avec le système* $Al(C_2H_5)_2Cl - TiCl_4$

Les conditions d'obtention de ce polymère (réf. 909) ont été décrites dans le tableau B-460. Le chromatogramme obtenu est assez voisin de celui obtenu avec $Al(C_2H_5)_2Cl$ seul ou $TiCl_4$ seul, mais le maximum notamment est très élargi.

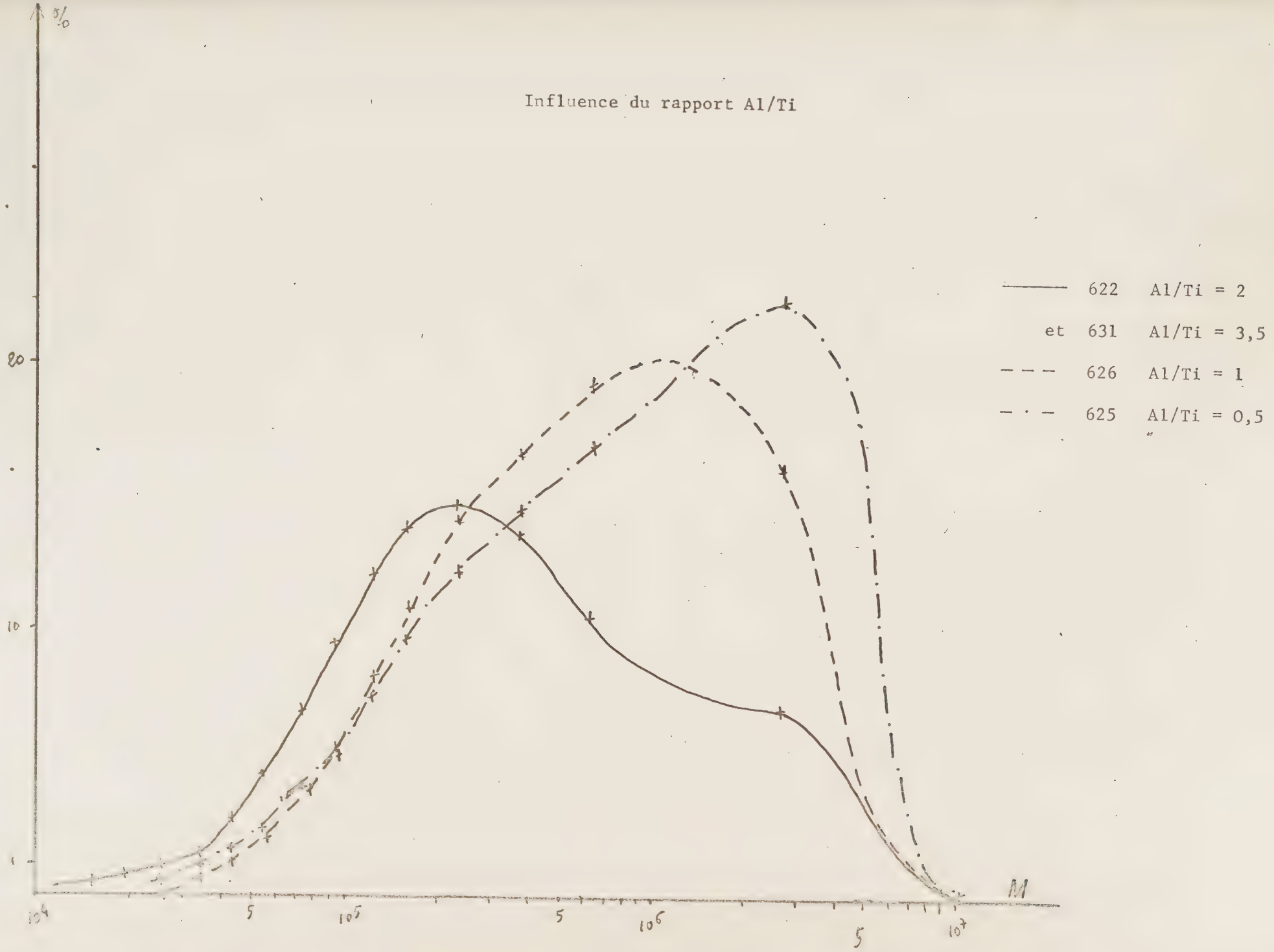
E - 4 *Etude d'un polymère obtenu par le système* $Al(C_2H_5)_2Cl - TiCl_3$

Les conditions d'obtention de ce polymère ont été décrites dans le tableau B-490. Le chromatogramme obtenu est presque identique à celui du polymère 625 ($Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$, Al/Ti = 0,5), ce qui peut confirmer l'hypothèse le plus souvent admise selon laquelle l'action de $Al(C_2H_5)_3$ sur $TiCl_4$ donne de l'α $TiCl_3$.

E - 5 *Etude de polymères obtenus avec un amorceur contenant du chlorure de t-butyle*

Les conditions d'obtention des polymères étudiés ont été décrits dans le tableau D-650. Nous avons étudié par cette méthode un polymère obtenu par le système d'amorceur $Al(C_2H_5)_2Cl - (CH_3)_3CCl$ (réf. 878) et deux polymères obtenus avec le système d'amorceur $Al(C_2H_5)_3 - (CH_3)_3CCl$ par deux concentrations différentes en $(CH_3)_3CCl$ (réf. 646, 946). Dans les trois cas, le chromatogramme obtenu est identique aux erreurs de mesures près, et présente le même aspect que celui d'un polymère obtenu à l'aide d'un amorceur simple. Ceci semble confirmer l'hypothèse que nous avons émise : il s'agit d'un amorceur simple, et cet amorceur est indépendant de l'alcoylaluminium utilisé, puisqu'il doit s'agir du carbocation $(CH_3)_3C^+$.

Influence du rapport Al/Ti

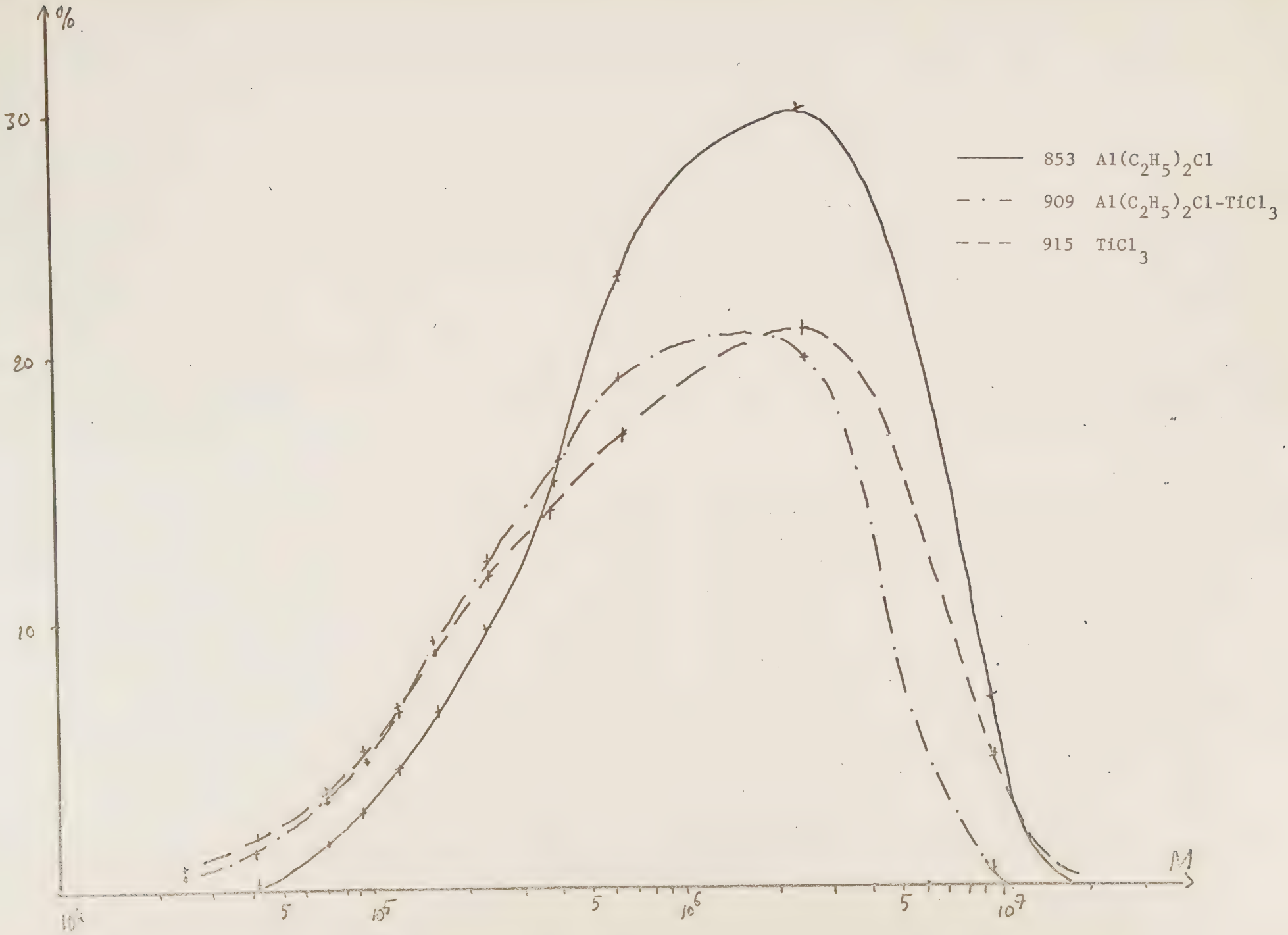


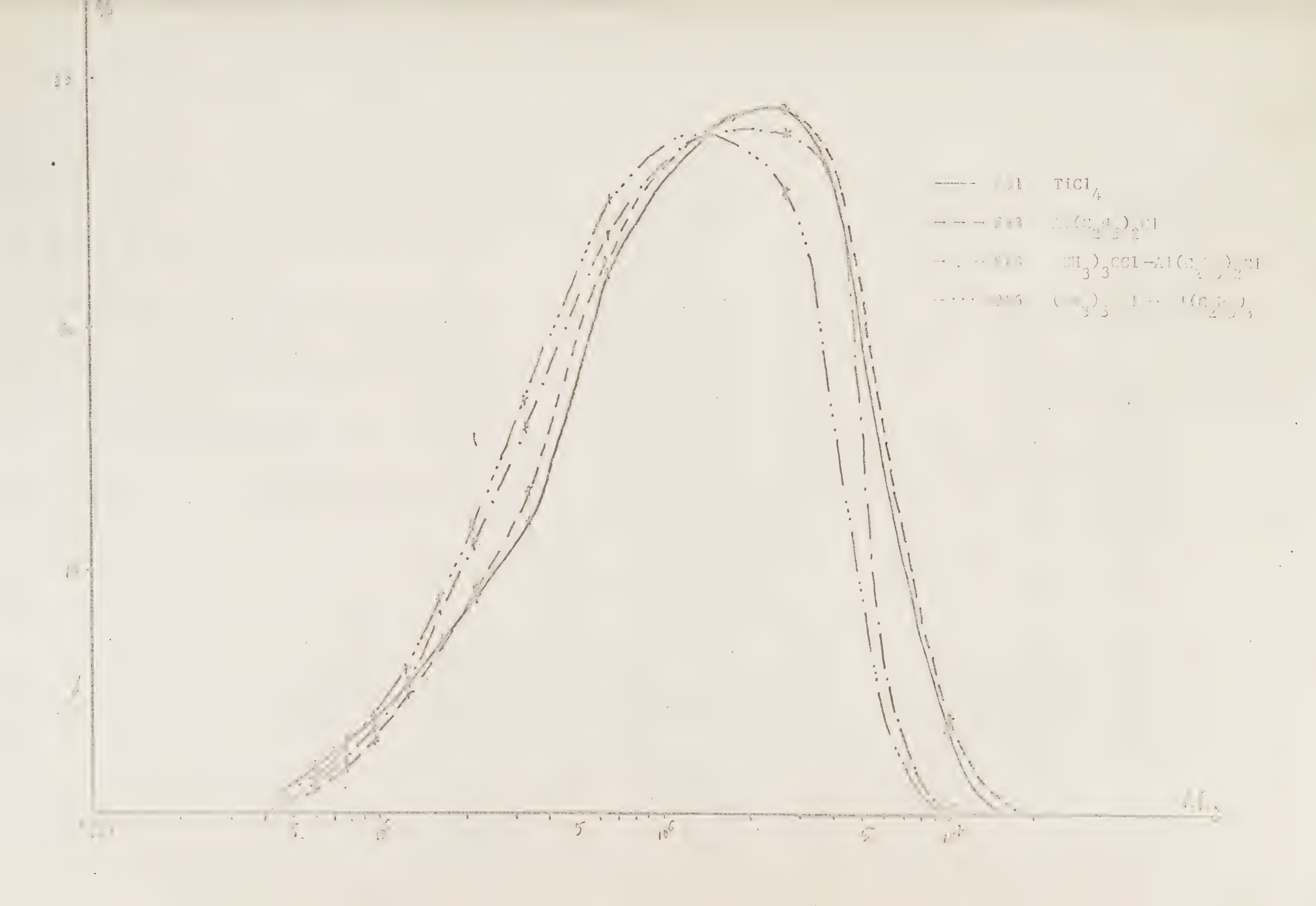
——— 622 Al/Ti = 2

et 631 Al/Ti = 3,5

– – – 626 Al/Ti = 1

– · – 625 Al/Ti = 0,5


%
30
20
10
M
10^4
5
10^5
5
10^6
5
10^7
853 $Al(C_2H_5)_2Cl$
909 $Al(C_2H_5)_2Cl$-$TiCl_3$
915 $TiCl_3$


TiCl4
Al(C2H5)2Cl
(CH3)3CCl–Al(C2H5)2Cl
(CH3)3 I -- I(C2H5)3

IV - F Conclusion

Cette méthode d'investigation des polymères obtenus s'avère donc particulièrement précieuse puisqu'elle confirme de façon indépendante des hypothèses formulées par ailleurs.

IV - G Etude de la masse molaire et de la polydispersité des polymères étudiés

En utilisant les formules données au paragraphe IV - B, nous avons calculé pour les polymères que nous avons étudiés : $\bar{M}_W$, $\bar{M}_N$ et $\bar{M}_W/\bar{M}_N$. Afin d'avoir un élément de comparaison, nous avons comparé les masses ainsi trouvées à celles obtenues à partir de la viscosité intrinsèque dans le benzène en utilisant la formule.

$$[\eta] = K\, M^{\alpha}$$

Les coefficients de cette équation, pour des polyindènes peu branchés ont été déterminés par Brouche - Waksman (33)

$$[\eta] = 4{,}79.10^{-4}\ M^{0{,}58}$$

Cette formule, établie à l'aide de polyindènes monodispersés obtenus par fractionnement n'est valable en toute rigueur que pour des polymères monodispersés et ceux que nous avons obtenus ne le sont pas. Néanmoins, des expériences faites notamment sur des polystyrènes fractionnés ou non (34), (35) ont montré qu'une formule établie pour des polymères monodispersés donne une bonne approximation de la masse molaire de polymères non fractionnés.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau C-IV-A.

Tableau C-IV-A

Référence	$\bar{M}_W.10^{-3}$	$\bar{M}_N.10^{-3}$	$\bar{M}_W/\bar{M}_N$	$[\eta]$	$\bar{M}.10^{-3}$
625	887,5	203,5	4,3	0,8	360
626	900	315	2,85	0,89	430
628	437	121	3,6	---	---
631	801,5	139,5	5,7	0,43	120
646	893	254	3,5	1,20	730
675	379	116	3,2	0,4	110
851	2491	395	6,3	1,20	730
853	893	254	3,5	1,20	730
878	991	309	3,2	1,15	680
909	1234	196	6,3	0,81	370
946	812	276	2,9	1,20	730

Nous constatons que les valeurs obtenues sont compatibles. La polydispersité variant de 2,9 à 6,3 se situe dans la moyenne de ce que l'on obtient habituellement avec une polymérisation cationique.

IV - H Etude de la masse moléculaire et de la polydispersité des poly (α méthyl styrènes) étudiés

Nous avons repris les mesures précédentes pour les poly (α méthyl styrènes) que nous avons étudiés par chromatographie sur gel perméable. Les coefficients de la formule :

$$[\eta] = k\ M^{\alpha}$$

ont été déterminés par de nombreux auteurs (36), (37), (38), (39), (40), (41). Nous avons choisi la formule proposée par Bywater & Coll. (37) qui se rapproche le plus des conditions que nous avons utilisées : viscosités déterminées à 25°C dans le benzène.

$$[\eta] = 1{,}08.10^{-4}\ M^{0{,}71}$$

Elle a été déterminée à l'aide de polymères dont la dispersité était inférieure à 1,2 ; mais Barge & Coll. (39) trouvent la même relation pour des polymères dont la polydispersité va jusqu'à 1,8. Néanmoins, les réserves émises précédemment sur la validité de ces formules appliquées à nos polymères est toujours valable.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau C-IV-B.

Tableau C-IV-B

Référence	$\overline{M}_W.10^{-3}$	$\overline{M}_N.10^{-3}$	$\overline{M}_W/\overline{M}_N$	$[\eta]$	$\overline{M}.10^{-3}$
260	42	11,7	3,6	0,11	17
352	119	17,8	6,7	---	---
353	120	16	7,4	0,24	50
367	305	66	4,6	0,60	172
375	167,5	42,4	3,9	0,36	89
379	179	24	7,4	0,41	106
405	552	76	7,2	0,89	325
423	77	15,5	5,0	---	---
431	135	21,5	6,3	0,34	82

Nous constatons que, là aussi, les valeurs obtenues par les différentes méthodes sont compatibles. La polydispersité varie de 3,6 à 7,4 ce qui est comparable aux résultats obtenus habituellement en polymérisation cationique.

Chapitre V

Etude des polymères obtenus liée à des phénomènes thermiques ou thermogravimétriques

V - A Introduction

L'étude du comportement thermique des polymères peut permettre d'étudier essentiellement deux zones de température intéressantes :

. la température de transition vitreuse T_v
. la zone de fluidification et la température de fusion cristalline.

A la température de transition vitreuse T_v, les propriétés telles que le coefficient de dilatation thermique, la chaleur spécifique, le volume spécifique changent de valeur, mais le cliché de diffraction de rayons X reste inchangé. Son nom vient de ce qu'à cette température, les zones amorphes du polymère sont transformées en liquide très visqueux. Cela explique que, lorsque l'on veut faire un recuit pour ordonner la position des chaînes les unes par rapport aux autres, il faille porter l'échantillon au dessus de cette température.

La détermination de la température de transition vitreuse se fait le plus souvent à l'aide d'un dilatomètre différentiel ou d'un analyseur enthalpique différentiel. Nous ne disposons que d'un analyseur thermique différentiel qui ne devrait rien détecter à cette température puisque la transition vitreuse ne constitue pas une transformation au sens thermodynamique avec changement de phase. La variance n'est pas nulle et il n'apparaît pas de pic en analyse thermique différentielle. Néanmoins, la chaleur spécifique du polymère étant modifiée, on observe une cassure plus ou moins nette sur la ligne de base.

La zone de fluidification est l'intervalle de température sur lequel le polymère devient fluide. Son étude thermodynamique a montré qu'il ne s'agit pas d'une fusion classique avec variance nulle et température constante ; il ne s'agit en fait que d'un ramollissement progressif du polymère avec la température. Si ce ramollissement ne s'accompagne pas d'un phénomène thermique important, on ne l'observera pas en A.T.D.

La température de fusion cristalline par contre obéit à toutes les lois de la fusion auxquelles obéissent les petites molécules. C'est la seule que l'on observe vraiment nettement en analyse thermique différentielle.

V - B Interprétation des thermogrammes des polyindènes

La température de transition vitreuse du polyindène se situant en dessous de la température ambiante, nous n'avons pu l'étudier

Les informations que nous pouvons tirer des thermogrammes obtenus sont très limitées : on observe la décomposition rapide du produit au dessus de 300°C. On observe parfois, mais pas avec tous les échantillons un pic à 230°C probablement dû à la fusion du polymère, puisque la température de fusion observée au microscope à platine chauffante (pour tous les polymères dont la viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C est > 0,5 100 $ml.g^{-1}$) est toujours de 244 $\pm$ 2°C.

V - C Interprétation des thermogrammes de poly (α méthyl styrène)

Les thermogrammes obtenus avec ces polymères, sans être parfaitement résolus sont néanmoins exploitables.

Sur la presque totalité des échantillons, nous observons une cassure sur la courbe correspondant à des températures comprises entre 165 et 195°C. La littérature fournit un certain nombre de résultats de détermination de T_v pour les polymères : Sakurada (20) qui a déterminé T_v par dilatométrie la trouve de l'ordre de 117°C. Cowie & Coll. (42) ont déterminé par analyse thermique différentielle une relation entre T_v et M_N. Ils trouvent pour leurs échantillons 83°C < T_v < 173°C. Wymann (43) trouve également par analyse thermique différentielle T_v = 185°C.

Le résultat que nous avons obtenu se situe donc parmi les valeurs les plus élevées qui sont proposées dans la littérature. Si l'on reprend l'interprétation de Cowie & Coll. (42) qui lient T_v à la masse moléculaire moyenne en nombre, ceci est logique puisque les masses moléculaires que nous avons obtenues sont très supérieures à toutes celles que nous avons trouvées dans la littérature.

La fusion des zones amorphes n'est en général pas apparue sur les thermogrammes. Par contre le pic obtenu à 255°C, compte tenu en particulier de sa constance d'un polymère à l'autre, peut être attribué à la fusion alcaline.

On observe enfin à partir de 300°C le pic correspondant à la dépolymérisation. Nous n'obtenons aucun résidu.

V - D Etude thermogravimétrique des poly (α méthyl styrène)

Nous avons enregistré à l'aide d'une balance Ugine Eyrau B 60 le thermogramme de décomposition de quelques-uns des échantillons de poly (α méthyl styrène) que nous avions préparés (vitesse de chauffe 18°C.mn^{-1}, atmosphère ambiante). Nous savons en effet que le poly (α méthyl styrène) peut se dépolymériser thermiquement comme il peut se dépolymériser en présence d'un amorceur, notamment au dessus de la température plafond. Il est donc intéressant de voir comment nos polymères réagissent à la chaleur.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Jusqu'à une première température que nous appellerons θ_a et qui varie de 130 à 160°C selon les échantillons, nous n'observons aucune diminution de masse de la prise d'essai. La dépolymérisation commence à cette température θ_a et jusqu'à une seconde température que nous appellerons θ_b, de l'ordre de 250° pour tous les échantillons et pour laquelle entre 2,5 et 10 % du polymère ont déjà été éliminés. Après θ_b, la dépolymérisation se poursuit très rapidement et à 340°C dans les conditions d'enregistrement, tout le polymère est décomposé (les résidus sont toujours inférieurs à 1 %). Le monomère ainsi dégagé se condense sur les parties froides du tube porte-nacelle.

S'il n'apparaît pas avec certitude que la température θ_a correspond à T_v, il est à peu près certain que θ_b correspond à T_f. On peut donc dire que ces polymères résistent bien à la chaleur tant qu'ils sont solides, mais se dépolymérisent rapidement dès qu'ils sont à l'état fondu.

Bibliographie

1 F.A. Bovey, J. Pol. Sci., (1960), 44, 173.

2 F.A. Bovey, J. Pol. Sci., (1960), 46, 59.

3 F.A. Bovey, G.V.D. Tiers, G. Filipovich, J. Pol. Sci., (1959), 38, 79.

4 S. Brownstein, S. Bywater, D.J. Worsfold, Makrom. Chem., (1961), 48, 127.

5 F.A. Bovey, G.V.D. Tiers, Fortschv. Hochpol. Forsch., (1963), 3, 139.

6 Y. Sakurada, M. Matsumoto, Imai, A. Nishioka, Y. Kato, J. Pol. Sci. Part. B, (1963), 1, 633.

7 D. Braun, G. Heufer, Seuford, Kolloïd Z., (1964), 194, 2.

8 D. Braun, G. Heufer, U. Johnsen, K. Kolbe, Berichte der Bunsenges. Ph. Chem., (1964), 68, 959.

9 Y. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura, J. Pol. Sci. Part. A, (1965), 3, 3729.

10 Y. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura, J. Pol. Sci., Part. A1, (1966), 4, 923.

11 K.C. Ramey, G.L. Statton, Makrom. Chem., (1965), 85, 287.

12 K.C. Ramey, Messick, J. Pol. Sci., Part. A2, (1966), 4, 155.

13 K.C. Ramey, W.S. Brey, J. Macrom. Sci., (1967), C1, 263.

14 Fujii, D.J. Worsfold, S. Bywater, Makrom. Chem., (1968), 117, 275.

15 Catalogue Varian.

16 K.C. Ramey, G.L. Statton, J. Pol. Sci., Part. B, (1969), 7, 693.

17 H.G. Elias, V.S. Kamat, Makrom. Chem., (1968), 117, 61.

18 H. Lussï, J. Barman, Helv. Chem. Acta, (1967), 50, 1229.

19 H. Cheradame, Bull. Soc. Chim. France, Juin 1971.

20 Y. Sakurada, K. Imai, M. Matsumoto, Kobunshi Kagaku, (1963), 20, 429.

21 Simionescu, Crobotaria, Plaste Kaut., (1967), 14, 547.

22 Brunet, Marrong, Sournia, C.R. Acad., Sc. Paris, C, (1967), 264, 369.

23 A. Sournia, J. Chem. Phys., (1967), 64, 1805.

24 C. Reiss, J. Chem. Phys., (1966), 63, 1307.

25 Zerbi, Ciampelli, Zamboni, J. Pol. Sci., (1964), C7, 141

26 H. Tadokoro, Y. Nishiyama, S. Nozakura, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, (1961), 34, 381.

27 T. Onishi et S. Krimm, J. Appl. Phys., (1961), 32, 2320.

28 Kobayashi, Nagai, Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, (1960), 33, 1422.

29 A.B. Hersberger, J.C. Reid, R.G. Heiligmann, Ind. Eng. Chem., (1945), 37, 1073.

30 Y. Sakurada, T. Mochizuki, M. Matsumoto, Kobunshi Kagaku, (1963), 20, 436.

31 Y. Sakurada, Japan, 11540 (62) 2.

32 S. Okamura, T. Higashimura, Y. Imanishi, J. Pol. Sci., (1958), 33, 491.

33 I. Brouche-Waksman, Thèse, Paris, (1962).

34 P. Outer, C.I. Carr, B.H. Zimm, J. Chem.Phys., (1950), 18, 830.

35 J.T. Atkins, F.W. Billmeyer, J. Phys. Chem., (1959), 63; 1966.

36 Wenger, Makrom. Chem., (1960), 37, 143.

37 Cottam, Goure, Bywater, Makrom. Chem., (1965), 86, 116.

38 Siriani, Trans. Faraday, Soc., (1959), p 2124.

39 Barge, Kruss, J. Pol. Sci., A1, (1963), p 1927.

40 Hirota, Makino, Kuwata, Bull. Chem. Soc. Jap., (1960), 33, 251.

41 Mc Cormick, J. Pol. Sci., (1959), A1, 327.

42 Cowie, Toporowski, (1968), 4, 621.

43 Wymann, J. Appli. Polym. Sci., (1967), 11, 1439.

Q U A T R I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA POLYMERISATION DE L'INDENE PAR DES SYSTEMES D'AMORCEURS FAISANT INTERVENIR LE CHLORURE DE t-BUTYLE

Chapitre I

Résultats de polymérisation

A - Introduction

Alors que le triéthylaluminium seul n'amorce pas la polymérisation de l'indène ou de l'α méthyl styrène, il a été rapporté, notamment par Imaï & Coll. (1) que, en utilisant comme coamorceur du chlorure de t-butyle, le triéthylaluminium devient un amorceur de polymérisation très actif pour le styrène, l'α méthyl styrène ou l'isobutyl vinyl éther.

Aussi avons nous étudié le comportement, comme amorceurs de la polymérisation de l'indène, des mélanges de chlorure de t-butyle et des organoaluminiques que nous avons précédemment utilisés.

B - Etude du système Al $[CH_2 - CH(CH_3)_2]$ / $(CH_3)_3CCl$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène en fonction du rapport Al/Cl

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau 610.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 5 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 27 ml ; $[(CH_3)_3CCl]$ = Cte = 0,028 M/l^{-1}

Polymérisation :
t_2 = 10 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M]$ = 0,26 $M.l^{-1}$

Solvant : chlorure de méthylène.

Tableau 610

Référence	Al/Cl	R %	$[\eta]$
650	0	0	---
655	0,14	0	---
653	0,23	98	1,15
654	0,46	99	0,75
657	0,41	98	0,8
656	0,69	85	0,65
658	0,83	88	0,58
659	1,03	55	0,53

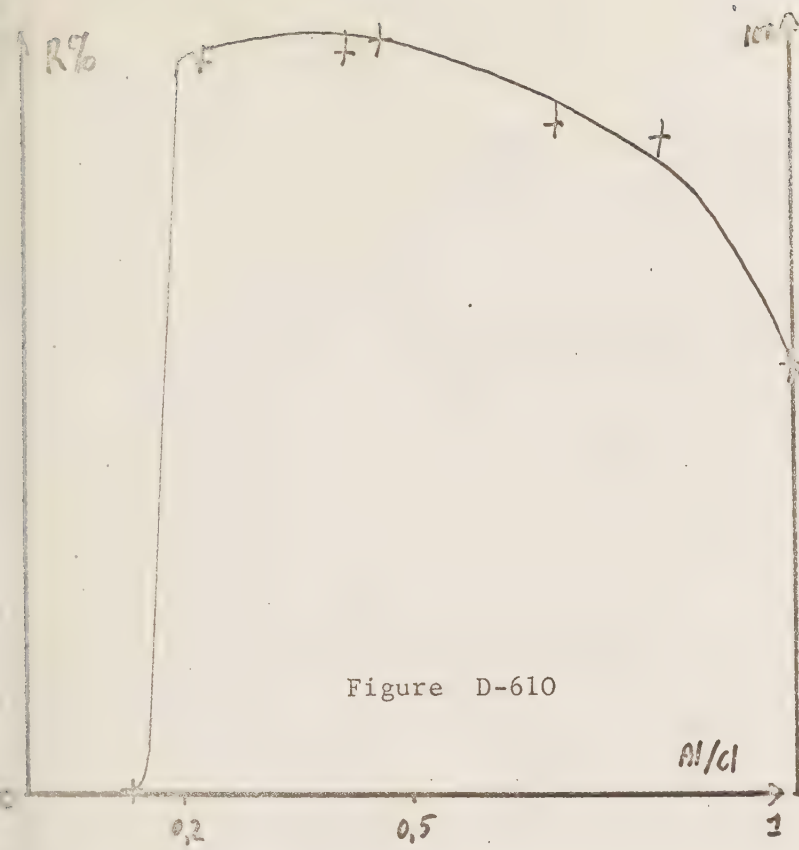


Figure D-610

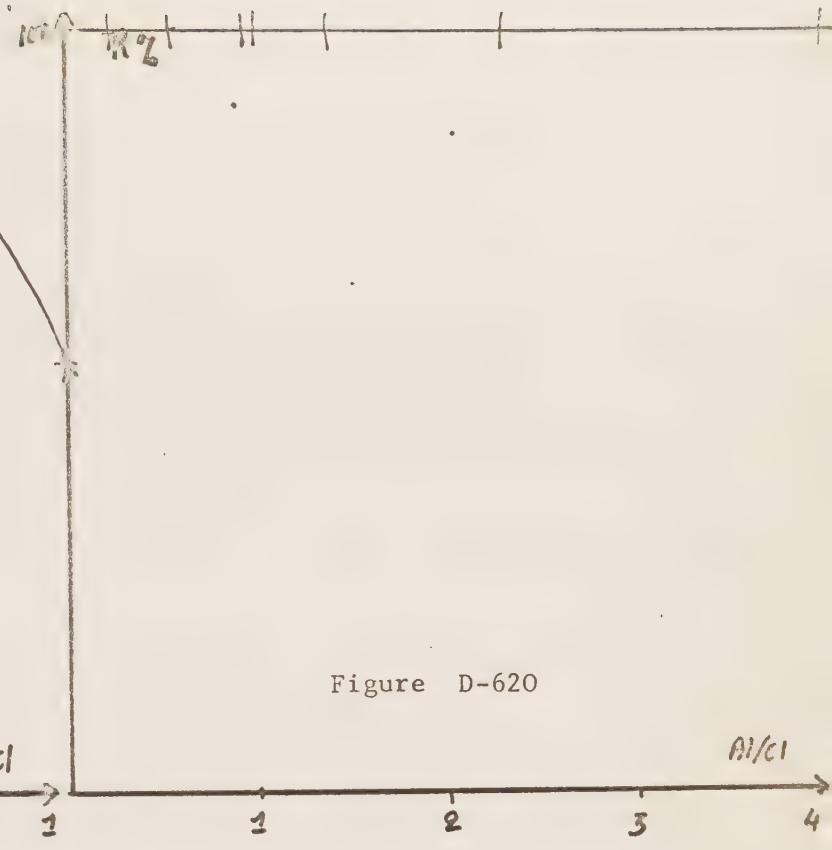


Figure D-620

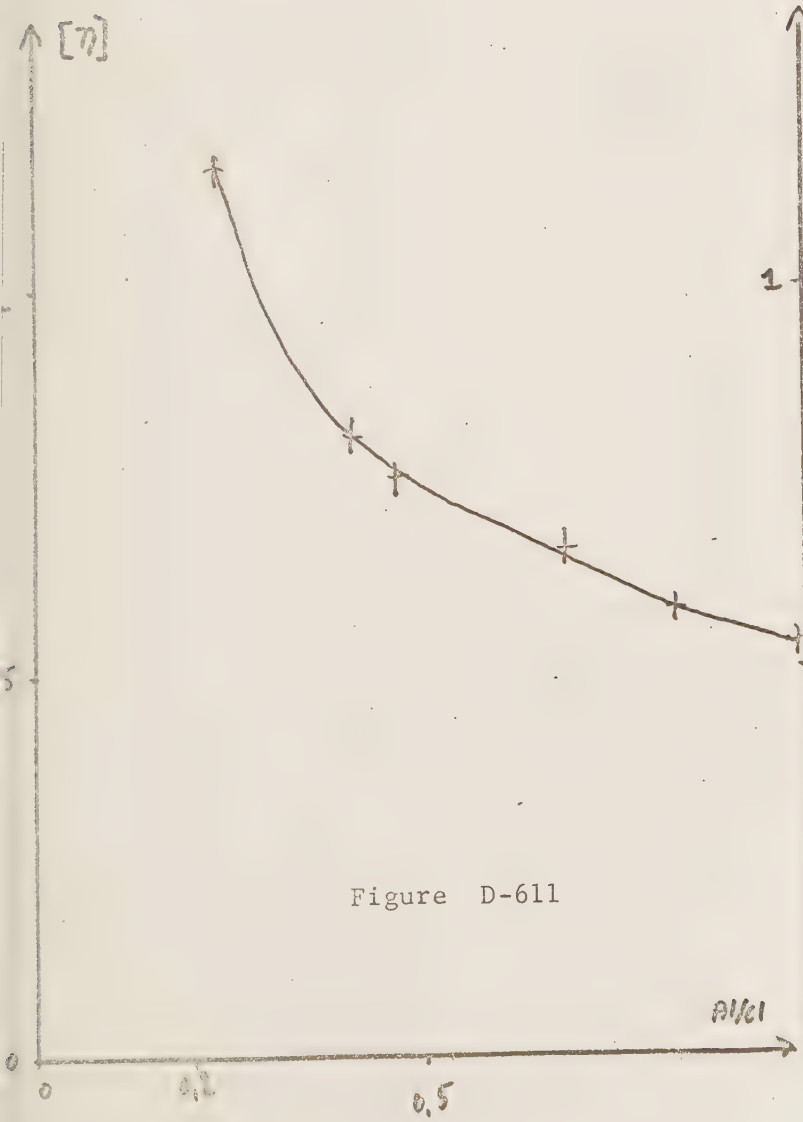


Figure D-611

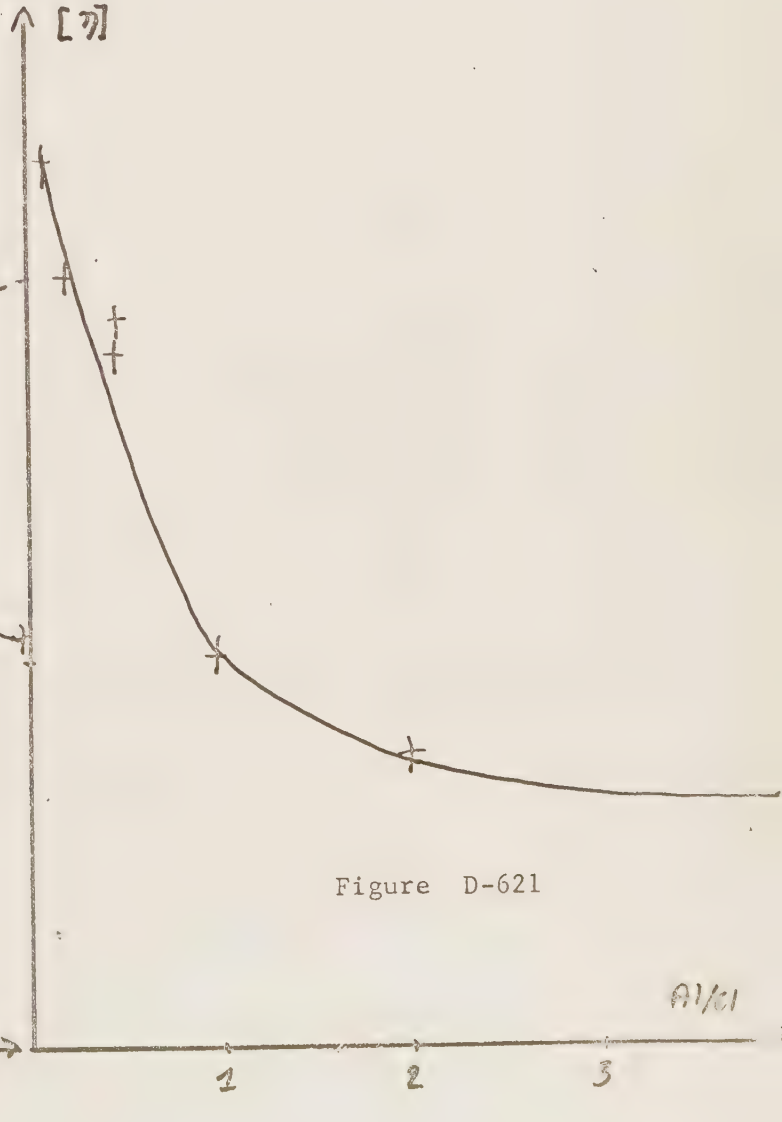


Figure D-621

Les figures 610 et 611 représentent respectivement :

$R = f\ (Al/Ti)$ et $[\eta] = G\ (Al/Ti)$

C - Etude du système $Al(C_2H_5)_2Cl/(CH_3)_3CCl$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène en fonction du rapport Al/Ti

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau 620.

Vieillissement de l'amorceur :

$t_1 = 50$ mn ; $\theta_1 = 20°C$; $V_1 = 27$ ml ; $[(CH_3)_3CCl] = Cte = 0,09\ M.l^{-1}$

Polymérisation :

$V_2 = 30$ ml ; $\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 10$ mn ; $[M] = 0,27\ M.l^{-1}$

Solvant : chlorure de méthylène.

Dans tous les cas, le rendement a été de 100 %.

Tableau 620

Référence	Al/Cl	$[\eta]$
878	0,1	1,15
879	0,2	1,00
877	0,5	0,95
880	0,5	0,90
876	1	0,51
875	2	0,37
881	4	0,32

Rappelons que dans les mêmes conditions, avec $Al(C_2H_5)_2Cl$ seul, nous n'avons obtenu que 40 % de rendement. (Réf. 852).

La figure 620 représente $[\eta] = f\ (Al/Cl)$

D - Etude du système $Al(C_2H_5)_3/(CH_3)_3CCl$ comme amorceur de la polymérisation de l'indène

D - 1 En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le tableau 630.

Vieillissement de l'amorceur :
$\theta_1 = 20°C$; $t_1 = 5$ mn ; $V_1 = 25$ ml ; $(CH_3)_3CCl = Cte = 0,12\ M.l^{-1}$

Polymérisation :
$\theta_2 = -65°C$; $t_2 = 10$ mn ; $V_2 = 30$ ml ; $[M] = 0,27\ M.l^{-1}$

Tableau 630

Référence	Al/Cl	R %	$[\eta]$
947	0,025	0	---
946	0,05	100	1,20
945	0,1	100	0,80
941	0,2	100	0,46
942	0,3	100	0,46
943	0,4	100	0,40
944	0,5	100	0,73

La figure 630 représente R = f (Al/Cl) et $[\eta]$ = G (Al/Cl)

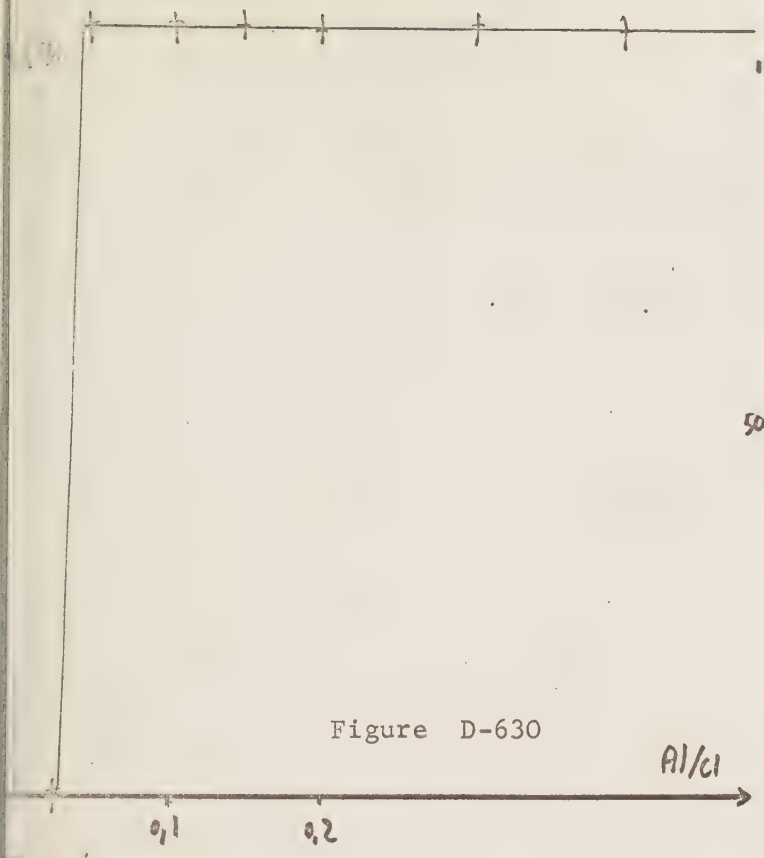


Figure D-630

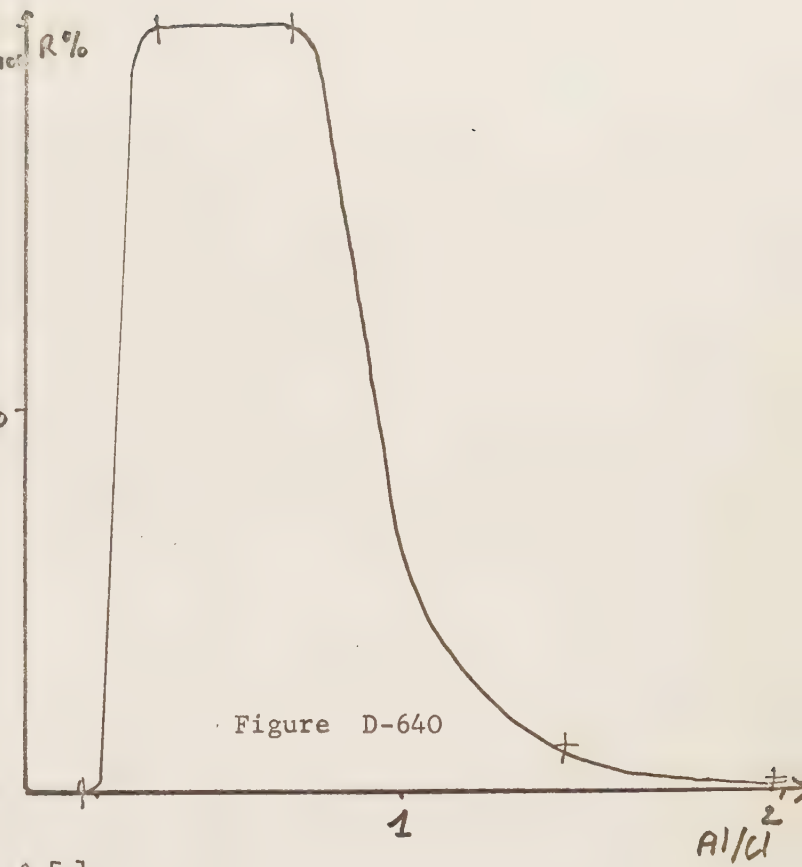


Figure D-640

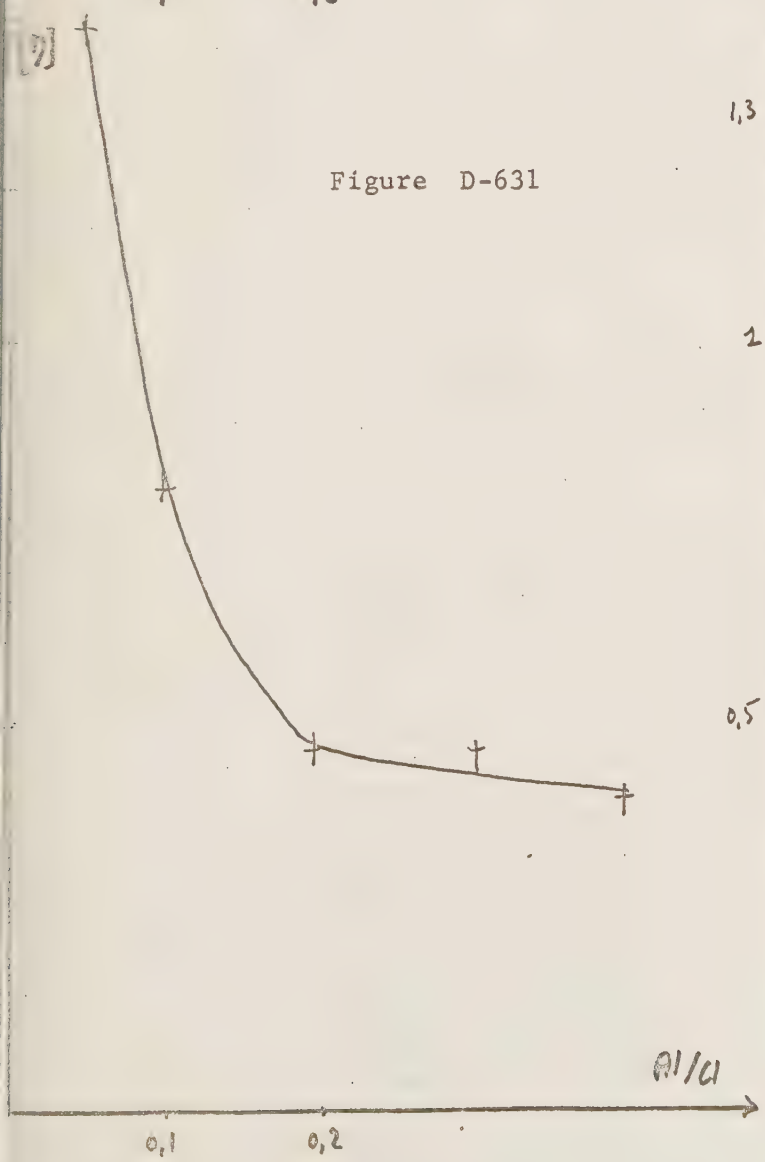


Figure D-631

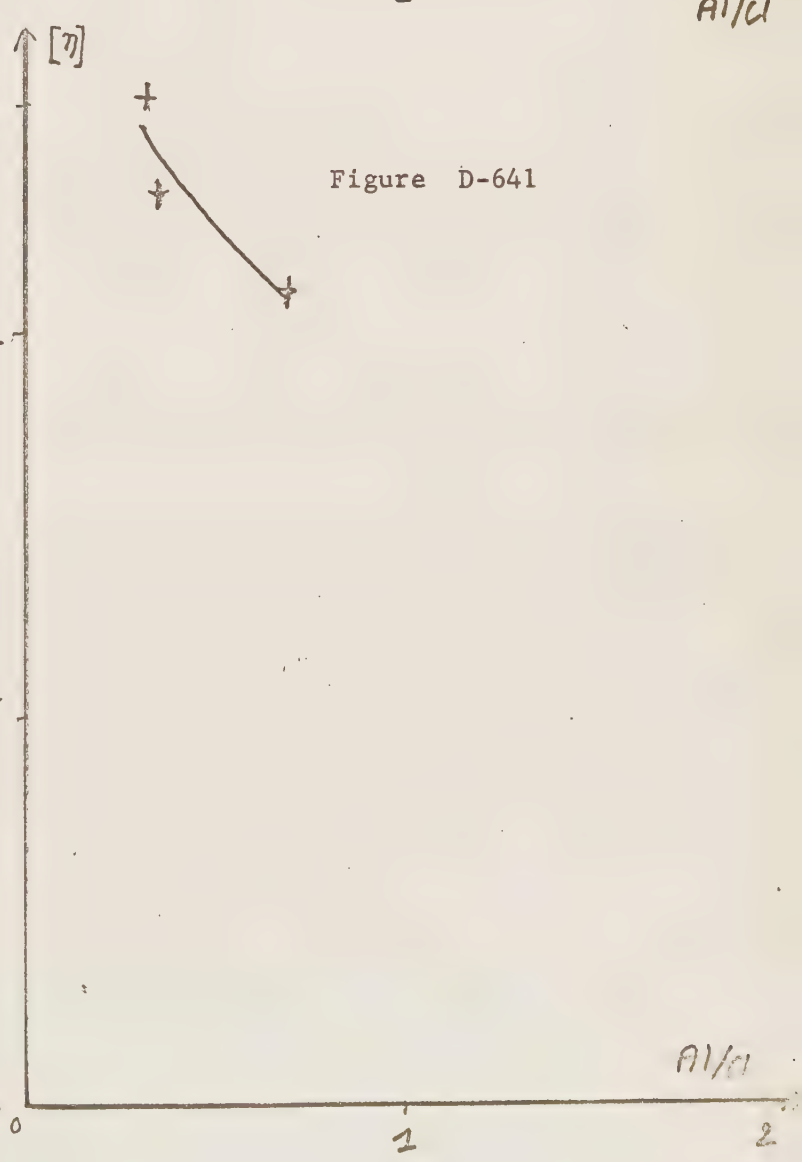


Figure D-641

D - 2 En opérant maintenant dans des conditions identiques à celles du § D - 1 excepté :

$$\left[(CH_3)_3CCl\right] = Cte = 0,028\ M.l^{-1}$$

Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 640.

Tableau 640

Référence	Al/Cl	R %	$[\eta]$
650	0	0	---
652	0,18	0	---
646	0,36	100	1,18
651	0,36	100	1,31
647	0,71	100	1,06
648	1,43	6	---
649	2,15	traces	---

La figure 640 représente R = f (Al/Ti) et $[\eta]$ = g (Al/Ti)

V - Remarques

De l'étude précédente, on peut d'ores et déjà tirer un certain nombre de remarques :

a) En dessous d'une certaine concentration en organoaluminique il semble que l'on n'ait pas polymérisation. Cela peut s'expliquer par le fait qu'aucun des deux constituants introduits n'amorce seul la polymérisation dans ces conditions.

b) Pour une certaine concentration en organoaluminique, variable selon les cas, une coloration jaune apparaît et l'expérience montre que c'est dans ces conditions qu'il y a polymérisation avec 100 % de rendement et que les meilleures viscosités sont obtenues. Les conditions doivent alors être réunies pour que l'organoaluminique et le chlorure de tertiobutyle réagissent l'un sur l'autre pour donner un corps susceptible d'amorcer la polymérisation de l'indène.

La comparaison des résultats des expériences D - 1 et D - 2 indique en outre que le rapport Al/Cl ne doit pas être le facteur essentiel. On obtient en effet dans ces deux cas des courbes de même allure et des résultats semblables, mais pas du tout pour les mêmes valeurs du rapport Al/Cl.

Aussi avons nous dans un deuxième temps étudié l'influence de la concentration en $(CH_3)_3CCl$ sur l'apparition d'une coloration et d'une forme susceptible d'amorcer la polymérisation.

E - Etude pour le système $Al(C_2H_5)_3/(CH_3)_3CCl$ de l'apparition d'une coloration en fonction de $[(CH_3)_3CCl]$

En opérant dans les conditions suivantes, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 650.

Vieillissement :
t_1 = 5 mn ; θ_1 = 20°C ; V_1 = 25 ml

Polymérisation :
t_2 = 10 mn ; θ_2 = -65°C ; V_2 = 30 ml ; $[M] = 0,27\ M.l^{-1}$

Solvant : chlorure de méthylène.

Le rendement a été de 100 % dans tous les cas.

La concentration en triéthylaluminium indiquée est celle qui, introduite dans la solution de chlorure de tertiobutyle, a provoqué l'apparition d'une coloration jaune.

Tableau 650

Référence	$[(CH_3)_3CCl]$	$[Al(C_2H_5)_3]$	$[\eta]$
646	0,028	0,008	1,18
651	0,028	0,008	1,31
955	0,024	0,008	1,21
957	0,048	0,008	1,10
956	0,072	0,008	1,23
946	0,12	0,008 $[Al(CH_2CH(CH_3)_2)]$	1,20
653	0,028	0,006 $[Al(C_2H_5)_2Cl]$	1,15
878	0,09	0,009	1,15

Il apparaît donc que ce n'est pas le rapport Al/Cl qui importe mais bien la concentration en organoaluminique. Or quel que soit la nature de celui-ci, le résultat obtenu est du même type :

. même concentration optimum en organoaluminique à 15 % près ;
et . même viscosité intrinsèque du polymère à 10 % près.

Aspect de la polymérisation : rapide, avec une forte viscosité et une coloration orange intense dès que l'on introduit l'amorceur;il fait penser à une polymérisation cationique.

On pourrait donc se trouver en présence d'une paire d'ions du type :

$$Al\ R_3 + (CH_3)_3CCl \longrightarrow \left[(CH_3)_3C^+,\ Al\ R_3\ Cl^-\right]$$

La polymérisation serait alors dans tous les cas précédents amorcée par le carbocation $(CH_3)_3C^+$ ce qui expliquerait la similitude des résultats obtenus, les différences pouvant fort bien s'expliquer par l'influence de contre ions différents.

Nous avons donc cherché à mettre en évidence la présence de ce carbocation.

Chapitre II

Mise en évidence de la paire d'ions $[(CH_3)_3C^+ \; Al \; R_3 \; Cl^-]$ et rappels bibliographiques la concernant

A - Travaux antérieurs sur le carbocation $(CH_3)_3C^+$

La littérature nous informe que le carbocation a déjà été signalé. Il importe de préciser tout d'abord dans quelles conditions il a été isolé et par quelles méthodes il a été mis en évidence.

Rosenbaum et Symons (2), (3) ont étudié les spectres d'absorbtion ultra violette des solutions dans l'acide sulfurique de divers alcools aliphatiques dont le t-butanol. Ils ont obtenu un maximum d'absorbtion vers 290 mμ, et l'ont attribué au carbocation correspondant : $(CH_3)_3C^+$.

Mais les travaux ultérieurs de Deno & Coll. (4) qui s'appuyaient sur des études de spectrographie ultra violette, infra rouge et de résonance magnétique nucléaire, montrèrent que le pic à 290 mμ précédemment cité ne pouvait être attribué au carbocation tertiobutyle. Ils montrèrent que la solution d'alcool t-butylique dans l'acide sulfurique concentré contenait en fait :

. 50 % d'alkanes et de cyclo alkanes lourds ;
. 50 % de carbocations polyméthylcyclopentanyles et polyméthylcyclohexanyles.

Néanmoins, l'existence transitoire du carbocation t-butyle n'était pas mise en doute, d'autant que d'autres auteurs en ont confirmé l'existence par d'autres méthodes et notamment par conductivité (5).

Enfin, ce cation fut isolé par Olah & Coll. sous forme d'hexafluoroantimoniate de t-butyle par deux méthodes différentes :

a) Méthode indirecte (6) : par décomposition partielle du carbocation obtenu par action sur le pentafluorure d'antimoine du fluorure de l'acide t-butyl carboxylique ; selon les réactions suivantes :

$$(CH_3)_3C\ COF + SbF_5 \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\oplus}\ SbF_6^-$$

$$(CH_3)_3CO^+\ SbF_6^- \longrightarrow CO + (CH_3)_3C^+\ SbF_6^-$$

Le milieu réactionnel étant SO_2 liquide et SbF_5 étant en excès.

b) Méthode directe (7) : par action du fluorure de t-butyle sur le pentafluorure d'antimoine pur.

$$(CH_3)_3C\ F + SbF_5 \longrightarrow (CH_3)_3C^+\ SbF_6^-$$

Olah (7) décrit le spectre de résonance magnétique nucléaire de $(CH_3)_3C^+\ SbF_6^-$ pur qui se présente sous forme d'un pic unique à 4,35 ppm (le T.M.S. étant pris comme référence interne, et le solvant étant le fluorure d'antimoine) alors que le spectre de résonance magnétique nucléaire du fluorure de t-butyle pur montre un doublet (J_{HF} = 20 cps) centré à 1,3 ppm.

Le carbocation est également stable en solution dans SO_2 liquide à condition qu'il soit en présence d'un excès de pentafluorure d'antimoine. Cependant toutes les autres tentatives pour l'obtenir d'une manière semblable par action du chlorure de t-butyle sur un acide de Lewis liquide tel $TiCl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_4$ ont échoué soit parce que ces acides de Lewis sont trop faibles pour provoquer l'ionisation de la liaison C — Cl, soit parce que l'effet de solvant de ces halogénures n'est pas suffisant pour stabiliser la paire d'ions susceptible de se former. Aussi les déplacements chimiques des protons du cation t-butyle préparé par ces méthodes et par rapport à l'halogénure correspondant n'ont jamais dépassé 0,5 ppm alors qu'Olah & Coll. obtenaient un déplacement chimique de 3 ppm.

Il est possible aussi que la base de Lewis qui doit être formée par action de l'acide de Lewis sur l'halogénure d'alcoyle intervienne : plus sa force sera grande et plus elle aura tendance à se former.

B - Etude du spectre de résonance magnétique nucléaire du système $(CH_3)_3CCl + Al(C_2H_5)_3$ en solution dans le chlorure de méthylène

Il s'avère que pour l'étude d'un éventuel carbocation, cette méthode est la plus simple et la plus sûre.

B - 1 Spectre de résonance magnétique nucléaire du chlorure de t-butyle dans le chlorure de méthylène

Ce spectre est, comme nous l'avons indiqué, particulièrement simple puisque les 9 protons donnent un pic unique à 1,6 ppm (référence : pic du CH_2Cl_2 à 5,25 ppm).

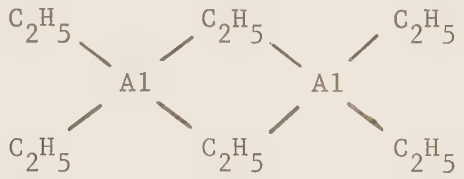
B - 2 Spectre de résonance magnétique nucléaire des protons du triéthylaluminium en solution dans le chlorure de méthylène

L'aluminium possédant un spin de 5/2 , il est possible d'étudier ses dérivés par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium. Plusieurs auteurs ont réalisé de telles études et montré l'intérêt de cette méthode. Nous nous bornerons ici à l'étude de la résonance magnétique nucléaire des protons. Le spectre du triéthylaluminium a déjà été publié : soit dans le toluène et le cyclohexane (8), soit pur (9), (10), (11), (12), (13), (14).

Plusieurs facteurs concourrent à rendre ce spectre assez complexe.

a) On n'a pas observé de couplage entre le spin de l'aluminium et celui des protons, néanmoins on observe un élargissement des pics.

b) D'autre part, le triéthylaluminium se présente sous la forme de dimères.



On distinguera donc les groupements éthyles terminaux et ceux qui servent de "pont" entre deux atomes d'aluminium.

Mais il a été montré aussi bien pour $Al(C_2H_5)_3$ que pour $Al(CH_3)_3$ qu'un même groupement C_2H_5 pouvait être alternativement terminal ou lié à deux atomes d'aluminium.

Lorsque la fréquence de cette transformation est faible au regard de la fréquence d'excitation de la RMN, on observe deux spectres différents correspondant chacun à l'un des états. C'est ce que l'on observe à basse température (8). Lorsque la température s'élève, la fréquence de cette transformation augmente et devient du même ordre que celle d'excitation et on observe alors la coalescence des deux spectres précédents. Takashi l'a observée à -40°C dans le toluène.

c) Enfin, chaque groupement éthyle ne donne pas un spectre de type A_3B_2.normal.

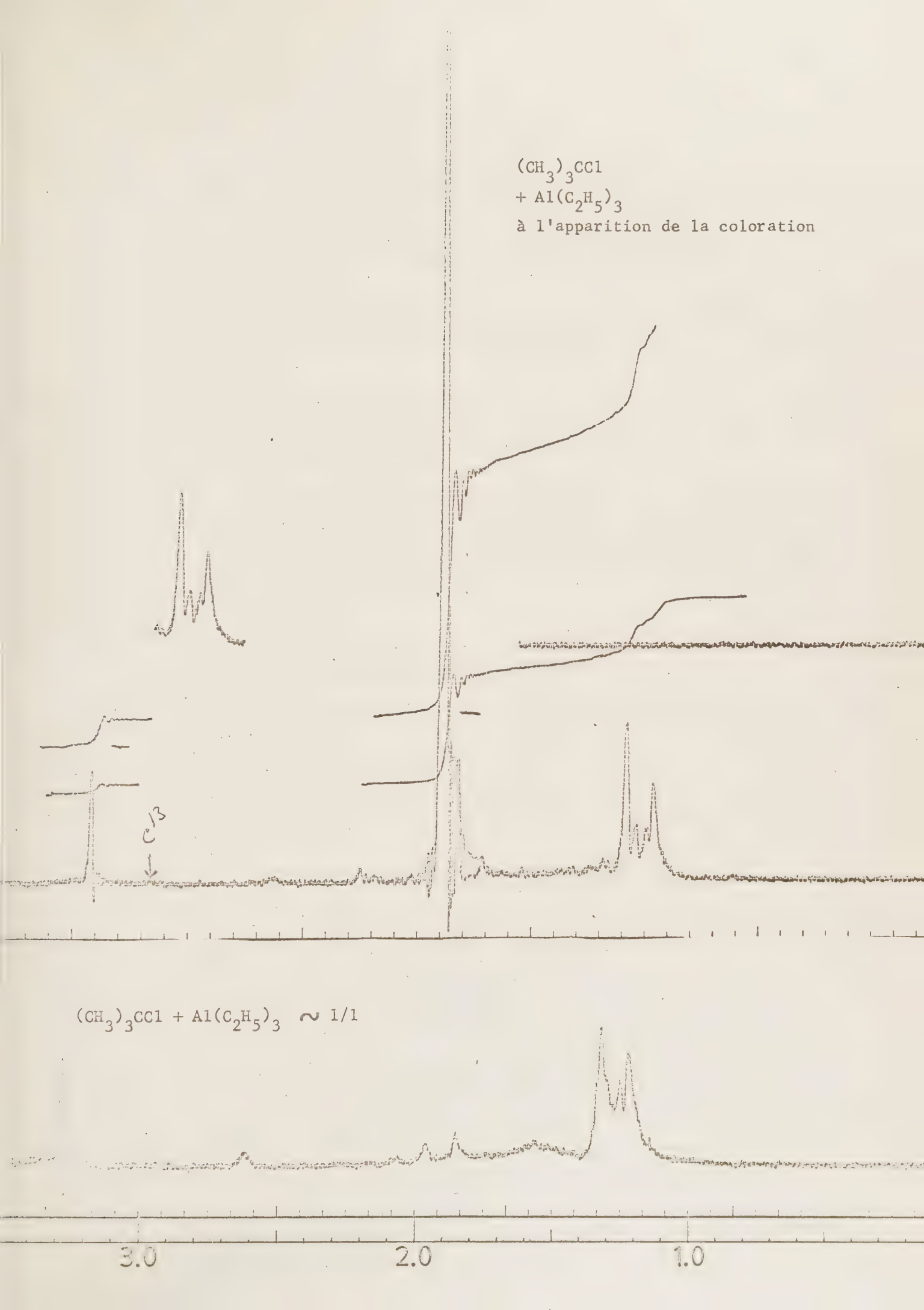
En effet, le groupement méthylène étant lié au moins à un atome d'aluminium, son déplacement chimique est fonction de l'électronégativité de l'aluminium.

Dailey et Shoolery (15) ont établi une relation entre le déplacement chimique interne du groupement méthylène "δ" (c'est-à-dire la différence en ppm entre les déplacements des pics des protons méthyléniques et celui des pics des protons méthyliques) et l'électronégativité χ du métal auquel est lié le groupement méthylène :

$$\chi = 0{,}62\ \delta + 2{,}07$$

L'électronégativité de l'aluminium étant inférieure à 2,07, δ se trouve être négatif c'est-à-dire que l'on observe l'inversion des signaux du groupement éthyle.

Remarquons que c'est devant la grande complexité de ce spectre que nous avons renoncé à étudier par résonance magnétique nucléaire les autres amorceurs que nous avons utilisés. D'autant plus qu'il est admis qu'ils sont tous constitués de mélanges.


$(CH_3)_3CCl$
$+ Al(C_2H_5)_3$
à l'apparition de la coloration
C^{13}
$(CH_3)_3CCl + Al(C_2H_5)_3 \sim 1/1$
3.0
2.0
1.0

B - 3 *Résultats observés*

Nous avons étudié par résonance magnétique nucléaire une solution de chlorure de t-butyle à 20 % dans le chlorure de méthylène et dans laquelle nous avons ajouté du triéthylaluminium.

a) Tant que la quantité de triéthylaluminium ajoutée est faible, on n'observe aucun changement ;

b) Lorsque la solution se colore en jaune ($[Al(C_2H_5)_3] \sim 0{,}01$), nous voyons se supperposer au spectre précédent un pic unique, déplacé de 1,3 ppm vers les champs faibles par rapport à celui des protons du chlorure de t-butyle. Il représente environ 15 % de ce dernier.

c) Lorsque l'on ajoute encore du triéthylaluminium, le pic correspondant aux protons du chlorure de t-butyle diminue progressivement puis disparaît tandis que le pic à 2,9 ppm reste inchangé.Un fort dégagement gazeux se produit au moment du mélange.

d) Lorsque l'on a introduit une quantité de triéthylaluminium égale à celle du chlorure de tertiobutyle initiale, on n'observe plus rien, exception faite évidemment du spectre, d'ailleurs modifié, du triéthylaluminium que nous n'étudierons pas. (Bien que par exemple, Kennedy ait pu suivre par RMN de $Al(CH_3)_3$ l'évolution du système $Al(CH_3)_3 - (CH_3)_3CCl$. (16)

C - Rappel des travaux de J.P. Kennedy

Il convient avant de continuer, de rappeler brièvement les travaux qu'a faits Kennedy sur les mélanges du type $Al\ R_2\ X + R'X$.

Nous distinguerons :

- l'étude de l'action de R'X sur $Al\ R_2\ X$
- l'étude de la polymérisation avec comme amorceur un mélange de $Al\ R_2\ X$ et R'X.

Cette distinction est justifiée par la constatation suivante :

Lorsque l'on introduit les constituants dans l'ordre suivant : 1) monomère ; 2) $Al(C_2H_5)_2Cl$; 3) $(CH_3)_3CCl$, on observe une polymérisation.

Lorsque l'on introduit : 1) $Al(C_2H_5)_3$; 2) $(CH_3)_3CCl$; 3) le monomère, on n'obtient rien.

C - 1 *Etude de l'action de Al R_3 sur $R'X$*

J.P. Kennedy (18), reprenant les travaux de D.B. Miller (17), a étudié la réaction :

$$Al\ R_3 + R'X \longrightarrow Al\ R_2\ X + R'R$$

Il a trouvé que cette réaction est quantitative et instantanée dans un solvant polaire à basse température et si R'X est un halogénure tertiaire.

Elle est lente ou n'a pas lieu dans un milieu peu polaire ou lorsque R'X n'est pas un halogénure tertiaire, et ne peut pas s'isomériser pour donner un carbocation tertiaire.

Si cette réaction a lieu à une température plus élevée, température ambiante par exemple, Miller a montré que tout l'halogénure organique réagit. Mais en plus de la réaction précédente, on observe des déshydrohalogénations (qui conduisent dans le cas qui nous intéresse à de l'isobutène) et à des polymérisations par les doubles liaisons ainsi formées.

J.P. Kennedy postule que l'on est en présence d'un mécanisme ionique du type :

$$Al\,R_3 + R'X \longrightarrow \left[Al\,R_3\,X^-\,R'^+\right] \longrightarrow R'R + Al\,R_2\,Cl$$

La seconde réaction étant trop rapide pour qu'il puisse détecter en résonance magnétique nucléaire la formation de la paire d'ions.

Cette forme ionique intermédiaire peut expliquer l'initiation d'une polymérisation cationique. Si en effet les conditions opératoires le permettent (stabilité des formes actives, solvant, température) il peut y avoir transfert de la charge au monomère, et formation d'un carbocation actif en polymérisation.

Si par contre il n'y a pas de monomère présent dans la solution, il y a, soit stabilisation du carbocation, par action du contre ion, soit élimination selon la réaction :

$$\left[Al\,R_3\,Cl^-\,R'^+\right] \longrightarrow RR' + Al\,R_2\,Cl$$

Cette dernière réaction pouvant d'ailleurs constituer, dans le cas d'une polymérisation, un mode possible de terminaison.

$$\sim R'^+\,Al\,R_3\,X^- \longrightarrow \sim R'R + Al\,R_2\,X$$

C - 2 *Etude de la polymérisation du styrène par le système* $Al(C_2H_5)_2Cl - (CH_3)_3CCl$

Kennedy a d'autre part étudié la polymérisation du styrène par le système $Al(C_2H_5)_2Cl - (CH_3)_3CCl$. (19), (20).

Il a choisi comme ordre d'introduction :
1) monomère ; 2) $Al(C_2H_5)_2Cl$ puis 3) $(CH_3)_3CCl$.

Aucune polymérisation ne se produit tant qu'il n'y a pas de chlorure de t-butyle présent dans la solution. Mais il en suffit de quantités très faibles pour déclencher la polymérisation puisque le maximum d'activité est atteint pour un rapport Al/Cl de l'ordre de 100.

De plus, il n'observe la formation de polymère qu'en travaillant dans un solvant polaire tel que le chloroforme.

Le rendement maximum est atteint au bout de quelques minutes. Il n'atteint jamais 100 %. Il est :

a) supérieur à 85 % lorsque la polymérisation a lieu à -50°C
b) inférieur à 20 % lorsque la polymérisation a lieu à 20°C.

Chapitre III

Interprétation de nos résultats

Nous avons choisi l'ordre d'introduction suivant : le triéthylaluminium est ajouté à une solution de chlorure de t-butyle dans le chlorure de méthylène, à 20°C. Puis le mélange est refroidi à -65°C et le monomère introduit.

1 - Lorsque la quantité de $Al(C_2H_5)_3$ ajoutée est faible,

aucune coloration n'apparaît, on n'observe aucun dégagement gazeux ; il semble qu'aucune réaction ne se produise. Dans ces conditions, les deux constituants doivent pouvoir cohabiter, ou alors leur action mutuelle est indécelable (même en résonance magnétique nucléaire).

Ce système étant utilisé comme amorceur de la polymérisation de l'indène, on ne récupère aucun polymère précipitable par le méthanol ce qui est normal, aucun des deux constituants n'amorçant la polymérisation de l'indène.

2 - Lorsque la quantité de $Al(C_2H_5)_3$ ajoutée provoque l'apparition d'une coloration jaune,

et cette quantité, nous l'avons vu, est indépendante de la concentration en chlorure de t-butyle ; nous sommes en présence, comme l'indique le spectre de résonance magnétique nucléaire, de la paire d'ions :

$$(CH_3)_3C^+ \; Al \; R_3 \; Cl^-$$

L'aspect de la polymérisation : forte coloration dès que l'on introduit le monomère, rendement maximum atteint après quelques minutes, fortes viscosités, courbe de répartition obtenue en chromatographie sur gel perméable indiquant une assez bonne polydispersité, du type de celle obtenue avec $TiCl_4$; tout cela indique que le mécanisme de la polymérisation doit être cationique.

3 - Lorsque l'on augmente encore la quantité de $Al(C_2H_5)$ ajoutée,

nous avons alors, comme l'indique le dégagement gazeux et l'échauffement de la solution réaction du chlorure de t-butyle sur l'alcoylaluminium. La réaction qui se produit à 20°C est beaucoup plus complexe que celle observée par Kennedy à -78°C.

Nous avons recueilli les gaz qui se sont dégagés et avons observé : a) le dégagement d'une grande quantité d'acide chlorhydrique, ce qui indique que nous avons eu déshydrohalogénation du chlorure de t-butyle en isobutène.

b) un mélange d'hydrocarbures contenant du butane tertiaire et vraisemblablement des oligomères provenant de la polymérisation de l'isobutène. Mais nous n'observons aucun précipité par le méthanol. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de ce mélange recueilli dans du deutérochloroforme à -70°C est assez complexe, mais n'indique pas la présence de protons vinyliques alors que nous observons de nombreux pics entre 0,5 et 1,5 ppm ; les plus importants se situant vers 0,5 ppm peuvent être attribués à des protons méthyles.

Bibliographie

1 H. Imaï, T. Saegusa, J. Furukawa, Makrom. Chem., (1965), 81, 92.

2 J. Rosenbaum, M.C.R. Symons, Proc. Chem. Soc., (1959), 92.

3 J. Rosenbaum, M.C.R. Symons, Mol. Phys., (1960), 3, 205.

4 N.C. Deno, H.G. Richey, J.S. Liu, J.O. Hodge, J.H. Hauser, M.J. Wisotsky, J. Am. Chem. Soc., (1962), 84, 2016.

5 G. Olah, S.J. Kuhn, J. Olah, J. Chem. Soc., (1957), p 2174.

6 G.A. Olah, W.S. Tolgyesi, S.J. Kuhn, M.E. Moffat, I.J. Bastien, E.B. Baker, J. Am. Chem. Soc., (1963), 85, 1328.

7 G.A. Olah, E.B. Baker, J.C. Evans, W.S. Toglyesi, J.S. Mc Intyre, I.J. Bastien, J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 1360.

8 Y. Takashi, Bull. Chem. Soc. Japan, (1967), 40, 612.

9 O. Yamamoto, Bull. Chem. Soc Japan, (1963), 36, 1463.

10 K.C. Ramey, J.F. O'Brien, I. Hasegawa, A.E. Borchert, J. Phys. Chem., (1965), 69, 3418.

11 K. Hatada, H. Yorki, Tetrah. Letters, (1967), 51, 5227.

12 K. Hatada, H. Yuki, Tetrah. Letters, (1968), 51, 213.

13 E.G. Hoffmann, Z. Elektrochem., (1960), 64, 144.

14 M.P. Growenewege, J. Smidt, H. de Vries, J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 4425.

15 B.P. Dailey, J.N. Shorlery, J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 3977.

16 J.P. Kennedy, G.E. Milliman, Adv. Chem. Ser., (1969), 91, 287.

17 D.B. Miller, J. Org. Chem., (1966), 31, 908.

18 J.P. Kennedy, J. Org. Chem., (1970), 35, 322.

19 J.P. Kennedy, J. Macrom. Sci., (1969), A3, 861.
J. Macrom. Sci., (1969), A3, 885.

20 J.P. Kennedy, Polymer Preprint, (1966), 7, 485.

C I N Q U I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA POLYMERISATION CATIONIQUE DU DIMETHYL-1,1 INDENE & DU DIMETHYL-2,3 INDENE

A - Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le spectre de résonance magnétique nucléaire du polyindène n'était pas exploitable et ne pouvait pas nous aider à préciser la stéréorégularité des polymères que nous avions préparés.

Ceci nous a amenés à chercher un dérivé de l'indène dont le polymère ait :

- un spectre de résonance magnétique nucléaire très simple ;
- un motif qui soit stéréosensible.

Le diméthyl-1,1 indène répond à ces deux exigences ; en effet :

- Son spectre de résonance magnétique nucléaire est particulièrement simple puisque les protons des deux groupements méthyles ne donnent qu'un pic unique à 1,2 ppm (le T.M.S. étant pris comme référence interne).

- Les deux groupements méthyles ont de grandes chances d'être stéréosensibles comme le montrera l'étude des modèles moléculaires.

La synthèse de ce monomère a été mise au point par Belliard (1). Cependant l'étude de la polymérisation de ce monomère n'avait alors donné aucun résultat. Ceci avait été attribué à l'encombrement stérique dû aux deux groupements méthyles en α de la double liaison.

L'étude à l'aide de modèles moléculaires des divers enchaînements possibles nous a amenés à rejeter cet argument qui ne peut vraisemblablement pas être retenu puisque dans les cas les plus défavorables, on devait aboutir à des pentamères précipitables par le méthanol.

Nous avons en conséquence entrepris de préparer une grande quantité de ce monomère et de reprendre son étude de polymérisation.

Les premiers résultats ont confirmé ceux obtenus précédemment par Belliard. A basse température, l'amorçage par $SbCl_3^-$ conduit au terme de 20 h de polymérisation à un rendement de 14 % en polymère précipitable par le méthanol. Dans tous les autres cas, ce rendement est nul.

En modifiant les conditions de température, solvant et concentration en amorceur, nous avons obtenu des résultats sensiblement meilleurs. Mais le rendement en polymère précipité par le méthanol n'a dans aucun cas dépassé 20 %.

Nous avons alors pensé que, par isomérisation, le diméthyl-1,1 indène pouvait se transformer en diméthyl-2,3 indène qui, très encombré sur la double liaison, pourrait empêcher les chaînes de croître. L'étude des modèles moléculaires de ce monomère nous a révélé que l'encombrement stérique rendait effectivement la polymérisation difficile et que dans les meilleurs cas on ne pouvait espérer obtenir des chaînes de plus de 5 à 7 motifs.

Nous avons alors synthétisé une quantité notable de diméthyl -2,3 indène, de façon à vérifier qu'il ne se polymérisait pas.

Nous avons également synthétisé le diméthyl-1,1 indane et le diméthyl-1,2 indane cis dont l'étude par résonance magnétique nucléaire doit nous permettre de préciser la structure des polymères précédents et éventuellement celle des parties non précipitées de la solution de polymérisation : monomère de départ ou isomères ou oligomères.

Les résultats très surprenants que nous avons obtenus et la difficulté de leur interprétation nous ont conduits à réaliser les polymérisations de ces deux monomères dans des tubes de R.M.N. et à les suivre au cours du temps par examen de leur spectre à des intervalles de temps déterminés.

B - Etude des modèles moléculaires du poly(diméthyl-1,1 indène)

Nous les avons réalisés avec des modèles moléculaires universels S.A.S.M.

Nous avons considéré d'abord les enchaînements tête à queue.

1 - Polymérisation cis

Dans ce cas on fait l'hypothèse que, au cours de la polymérisation, les 2 protons indéniques basculent du même côté du plan de la molécule.

Dans les trois cas d'enchaînements : isotactique, syndiotactique et hétérotactique, le système est très encombré et on ne peut mettre en évidence une orientation régulière des chaînes. Néanmoins nous avons toujours pu accrocher au moins cinq motifs.

2 - Polymérisation trans

Dans ce cas on fait l'hypothèse que, au cours de la polymérisation les 2 protons basculent chacun d'un côté du plan de la molécule.

a - Enchaînement isotactique

Nous obtenons une hélice qui fait un tour complet en trois motifs. Les 2 groupements méthyles comme les cycles aromatiques s'empilant régulièrement les uns sur les autres. L'ensemble n'est pas particulièrement tendu.

b - Enchaînement syndiotactique

La structure qui en résulte est plus tendue que la précédente, le modèle est néanmoins réalisé aisément. Les cycles aromatiques sont tous sensiblement parallèles.

c - Enchaînement hétérotactique

Il est réalisé aussi facilement que les deux précédents et n'est pas particulièrement tendu.

3 - Nous avons alors envisagé les enchaînements tête à tête et queue à queue.

a - Dans le cas d'une polymérisation trans,
les trois types possibles d'enchaînements : isotactique, syndiotactique et hétérotactique sont réalisables et ne sont pas tendus du tout.

b - Dans le cas d'une polymérisation cis,
la structure obtenue est plus tendue, mais avec les trois types d'enchaînements, il est possible de fixer au moins cinq motifs.

L'examen de ces modèles moléculaires semble donc montrer que :

- l'encombrement stérique n'intervient pas dans le cas de polymérisation trans ;

- il limite la longueur des chaînes dans le cas d'une polymérisation cis, mais devrait néanmoins permettre d'obtenir au moins des pentamères qui sont précipitables par le méthanol.

C - Etude de la polymérisation cationique du diméthyl-1,1 indène

1 - En opérant dans les conditions suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène

$[A] = 0{,}05\ M.1^{-1}$; $[M] = 0{,}4\ M.1^{-1}$; $\theta = -65°C$; $t = 10$ mn

nous n'avons obtenu aucun polymère précipitable par le méthanol avec les amorceurs suivants : $TiCl_4$, $SbCl_5$, $Al(C_2H_5)_3 - (CH_3)_3CCl$, $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ (Al/Ti = 0,5 ; 1 ; 3), $SnCl_4$. Cependant nous avons observé dans tous les cas une coloration intense au moment de l'introduction de l'amorceur.

En laissant le monomère et le pentachlorure d'antimoine en contact pendant 24 heures, nous avons obtenu avec un rendement de 14 % un polymère de masse moléculaire égale à 800 (déterminée par cryoscopie dans le benzène). Pour tous les autres amorceurs, le rendement en polymère précipité par le méthanol est nul.

2 - Mêmes conditions mais $\theta = 20°C$. Au bout de 24 heures, le rendement en polymère précipité par le méthanol est nul dans tous les cas bien que, dès l'introduction de l'amorceur, la solution se soit fortement colorée et qu'un important dégagement de chaleur se soit produit.

Dans les mêmes conditions que précédemment, mais en utilisant comme solvants: benzène, toluène, xylène et hexane, nous n'avons obtenu au bout de deux heures aucun polymère précipitable par le méthanol.

3 - Solvant : CH_2Cl_2

$[M] = 1,2\ M.l^{-1}$; $[A] = 0,25\ M.l^{-1}$; $\theta = 20°C$; $t = 120$ mn

Par rapport aux essais 1 et 2, nous avons multiplié la concentration en monomère par 3 et la concentration en amorceur à peu près par 10. Nous avons alors obtenu avec VCl_4, $TiCl_4$ et $SbCl_5$, dans le chlorure de méthylène comme solvant, avec un rendement de 15 %, un polymère précipité par le méthanol et de masse moléculaire 770 ± 70 (déterminée par cryoscopie dans le benzène) et fortement fluorescent.

Avec $SnCl_4$ ou $BF_3,(CH_3)_2O$ dans les mêmes conditions, le rendement en polymère précipitable par le méthanol est nul.

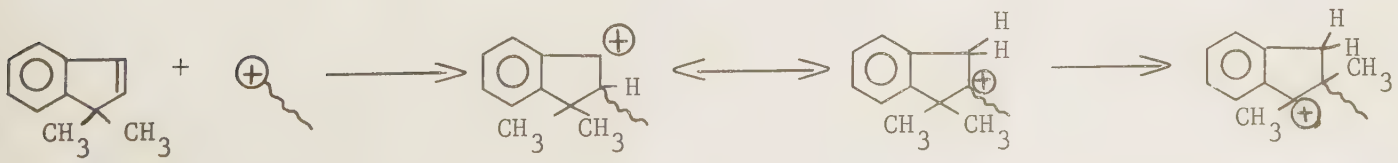
En opérant dans les mêmes conditions, mais en utilisant comme solvant un mélange de benzène et de chlorure de méthylène, nous avons obtenu pour $SbCl_5$ et $TiCl_4$ et avec un rendement de 15 % un polymère précipitable par le méthanol de masse moléculaire 730 ± 70 (déterminée par cryoscopie dans le benzène). Le rendement en polymère précipitable par le méthanol est nul dans les autres cas.

Tous les polymères obtenus après redissolution dans le benzène puis reprécipitation par le méthanol et séchage sont blancs ou jaunes pâles. Cependant, si on les dissout à nouveau dans le benzène, le chloroforme ou le chlorure de méthylène, la solution est intensément colorée. Tous ces polymères sont en outre très fluorescents.

Nous avons recherché la présence de doubles liaisons résiduelles dans les polymères. Cependant, la coloration intense de leurs solutions ne permet pas de déterminer avec certitude s'ils décolorent une solution faiblement concentrée en brome.

Il semble donc que ce monomère se polymérise fort mal par amorçage cationique. Nous avons en conséquence essayé de le polymériser anioniquement. Cet essai est d'autant plus justifié que les deux protons en 1 de l'indène, qui sont très mobiles et donc le rendent incompatible avec des amorceurs anioniques, sont ici remplacés par des groupements méthyles. Cependant, l'amorçage par le naphtalène sodium n'a amené la formation d'aucun polymère. De même, quelques essais d'amorçage radicalaire n'ont pas amené la formation de polymères précipitables par le méthanol.

Une autre hypothèse pouvait être faite pour expliquer la non polymérisation de ce monomère : le carbocation qui se forme en principe en position 3 peut être isomérisé et donne à la suite d'une transposition anionotropique un carbocation sur le sommet 1 selon le schéma réactionnel décrit ci-dessous :



Nous n'avons pas retenu l'hypothèse du transfert de la charge ⊕ au sommet 1 d'un autre motif monomère isolé ou pris dans une chaîne car cela impliquerait la migration par transfert intermoléculaire d'un groupe méthyle or ceci semble ne jamais avoir été observé bien qu'Enikolopyan (2) parle de transferts avec rupture de chaîne du type :

$$\sim CH_2 - CH\,X \sim \;+\; \sim CH\,Y^{\oplus} \longrightarrow \sim CH_2 - CH\,Y \sim \;+\; {}^{\oplus}CH\,X \sim$$

Le motif terminal obtenu par transfert intramoléculaire est très encombré et a de fortes chances de bloquer la polymérisation. Afin de nous en assurer et après avoir étudié les modèles moléculaires du poly(diméthyl-2,3 indène) nous avons synthétisé ce monomère afin d'étudier sa polymérisation.

D - Etude des modèles moléculaires des polydiméthyl-2,3 indènes

En utilisant les modèles moléculaires universels S.A.S.M., nous n'avons considéré que des enchaînements tête à queue.

1 - Polymérisation cis

Au cours de la polymérisation, les 2 groupes méthyles basculent du même côté du plan de la molécule.

Pour les 3 enchaînements, nous trouvons un polymère extrêmement tendu et il ne semble pas possible d'accrocher plus de cinq motifs.

2 - Polymérisation trans

a - Syndiotactique et atactique :

La chaîne très tendue est complètement repliée sur elle-même, mais l'enchaînement est possible.

b - Isotactique :

La chaîne est tendue sans contraintes excessives ; on obtient une hélice dont le pas correspond à 13 motifs.

Ce monomère devrait donc être beaucoup plus gêné stériquement que le diméthyl-1,1 indène, mais sa polymérisation n'apparaît pas, au vu de ces modèles, comme impossible.

Nous avons également réalisé des chaînes de copolymère comprenant à la fois des motifs diméthyl-1,1 indène et des motifs diméthyl -2,3 indène répartis au hasard. Nous n'avons rencontré aucune difficulté pour les construire et les chaînes obtenues sont dans tous les cas moins encombrées que les chaînes homopolymères correspondantes de chaque monomère.

E - Etude de la polymérisation cationique du diméthyl-2,3 indène

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène.

$[M] = 1,2\ M.l^{-1}$; $[A] = 0,2\ M.l^{-1}$; $\theta = -65°C$; $t = 24\ h$

L'amorceur étant $TiCl_4$ ou $SbCl_5$ ou $BF_3,(CH_3)_2O$.

Dans aucun cas nous n'obtenons de polymère précipitable par le méthanol.

Nous avons alors repris les mêmes mesures à $\theta = 20°C$, les autres conditions restant identiques.

Lorsque $BF_3,(CH_3)_2O$ est l'amorceur, nous n'obtenons aucun polymère précipitable par le méthanol. Lorsque $SbCl_5$ est l'amorceur, nous obtenons avec 15 % de rendement un polymère précipitable par le méthanol de masse moléculaire 780 ± 80 (déterminée par cryoscopie dans le benzène). Tandis que lorsque $TiCl_4$ est l'amorceur, nous obtenons avec 30 % de rendement un polymère de masse moléculaire 750 ± 80 (déterminée par cryoscopie dans le benzène). Nous avons refait cette dernière expérience, rigoureusement dans les mêmes conditions mais cette fois-ci nous avons évaporé le solvant après avoir tué l'amorceur par l'oxygène de l'air. Nous avons alors obtenu une huile jaune clairede masse moléculaire moyenne 350 ± 35 (déterminée par cryoscopie dans le benzène). La comparaison de ces deux expériences nous permet d'écrire que la masse moléculaire moyenne des oligomères ou produits non précipités par le méthanol est de 180 ± 25 ; c'est-à-dire intermédiaire entre celle du monomère et celle d'un dimère.

Ces résultats appellent plusieurs remarques :

- Dans tous les cas, le diméthyl-2,3 indène, polymérisé dans les mêmes conditions, donne des résultats au moins équivalents à ceux obtenus avec le diméthyl-1,1 indène. Ce n'est donc pas à son existence éventuelle que l'on peut attribuer le bloquage des chaînes de poly(diméthyl-1,1 indène) dont la mauvaise polymérisation n'est pas expliquée.

- Les calculs de densité électronique sur les différents sommets des méthylindènes, effectués par Maréchal (3), (4) prévoient pour le diméthyl-2,3 indène une grande réactivité vis à vis des carbocations. La méthode de calcul utilisée ne permet malheureusement pas de déterminer la réactivité du diméthyl-1,1 indène. Cela ne peut donc, en l'absence d'autres informations, suffire à justifier les résultats observés.

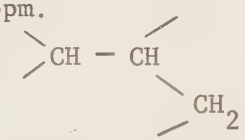
Il nous a en conséquence paru indispensable de faire une étude plus précise de ce qu'il se passe pendant la polymérisation et de préciser la structure des produits obtenus.

Nous avons pour cela suivi à l'aide de la résonance magnétique nucléaire la polymérisation du diméthyl-1,1 indène et celle du diméthyl -2,3 indène à basse température puis à température ambiante.

Les produits obtenus ont été étudiés dans la mesure du possible en spectrographie infra rouge et en spectrographie de résonance magnétique nucléaire.

F - Etude du spectre de résonance magnétique nucléaire du diméthyl-1,2 indane cis dans le chlorure de méthylène, et du diméthyl-1,2 indane + tétrachlorure de titane dans le même solvant

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du diméthyl-1,2 indane fait apparaître (le pic du chlorure de méthylène à 5,25 ppm étant pris comme référence interne):

- un quadruplet A composé de deux doublets correspondant aux protons des deux groupements méthyles : de 0,8 à 1,2 ppm.
- un massif complexe B correspondant aux protons  de 2,3 à 3,3 ppm.
- un pic C à 7,1 ppm correspondant aux protons aromatiques.

Lorsque, à température ambiante, on introduit une quantité de $TiCl_4$ égale à la quantité de monomère présente dans la solution, une coloration orange apparaît instantanément et au quadruplet A se supperpose un second quadruplet A' identique à A mais déplacé de 0,25 ppm vers les champs faibles.

Ce second quadruplet représente :

. après quelques minutes : 60 % environ de l'ensemble
. après 2 heures : 85 % environ de l'ensemble
. après 24 heures : 85 % environ de l'ensemble

Simultanément, le massif complexe B qui commençait vers 2,3 ppm commence maintenant vers 1,7 ppm et son allure générale est modifiée mais n'évoluera plus après deux heures de contact entre le monomère et l'acide de Lewis. Le pic correspondant aux protons aromatiques n'est pas affecté.

Lorsque le même mélange est réalisé et maintenu à -40°C, le même phénomène se produit instantanément, c'est-à-dire que l'on observe l'apparition du quadruplet déplacé A' signalé précédemment. Après quelques minutes, ce quadruplet A' représente 85 % du total A + A' ; il en sera de même après 2 heures et après 24 heures de contact.

Mais à cette température, l'ensemble du spectre, rigoureusement identique à celui obtenu à température ambiante est déplacé par rapport à ce dernier de 0,15 ppm vers les champs faibles (le pic du chlorure de méthylène à 5,25 ppm étant pris comme référence).

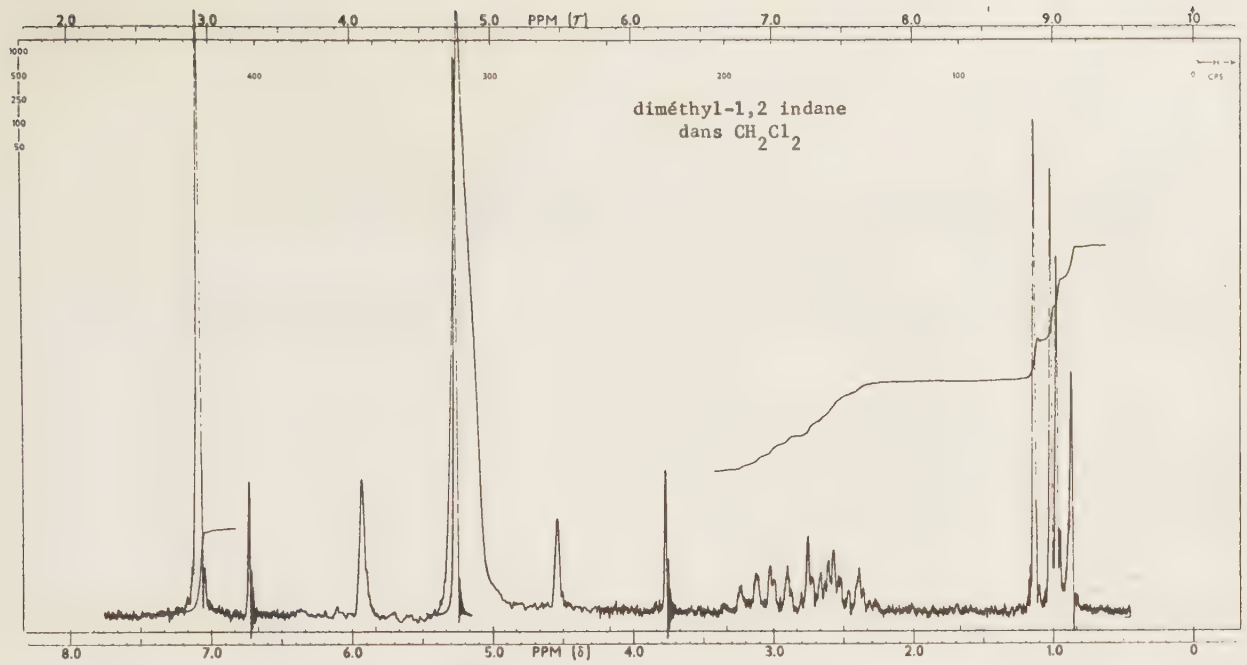
Nous n'avons pas d'explication valable à proposer pour ce phénomène.

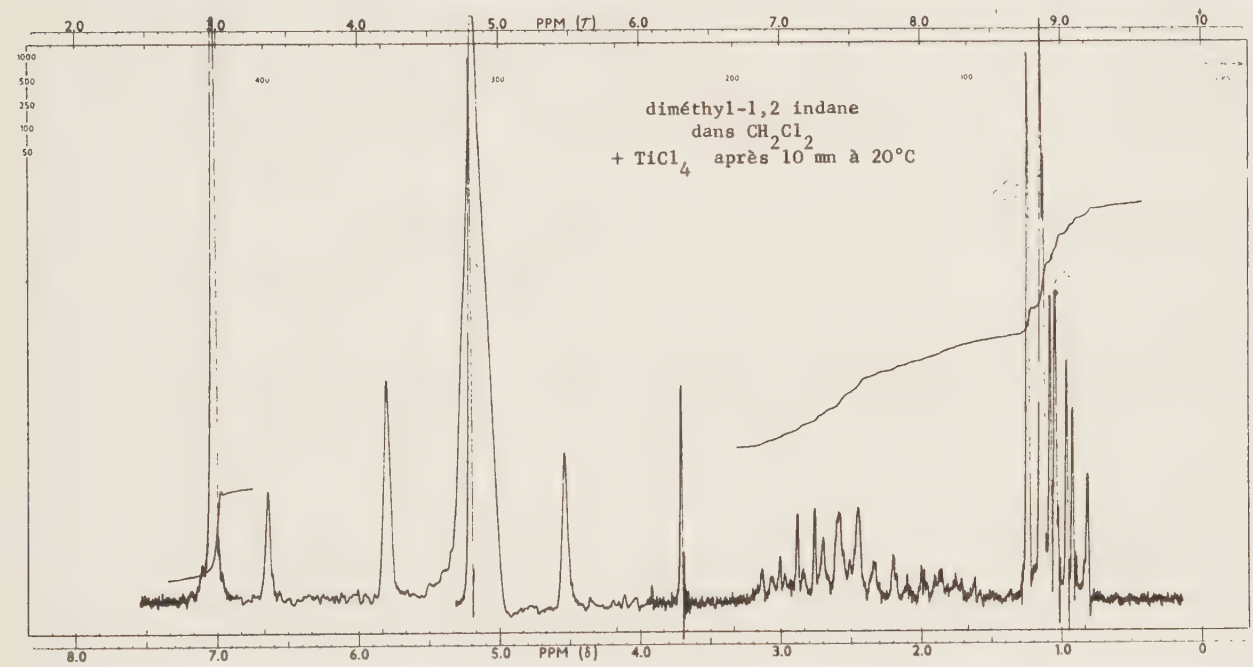
Il ne peut s'agir d'une ionisation d'un proton en 3 car alors, les pics qui leur correspondent seraient déplacés vers les champs faibles, or, c'est l'inverse qui se produit.

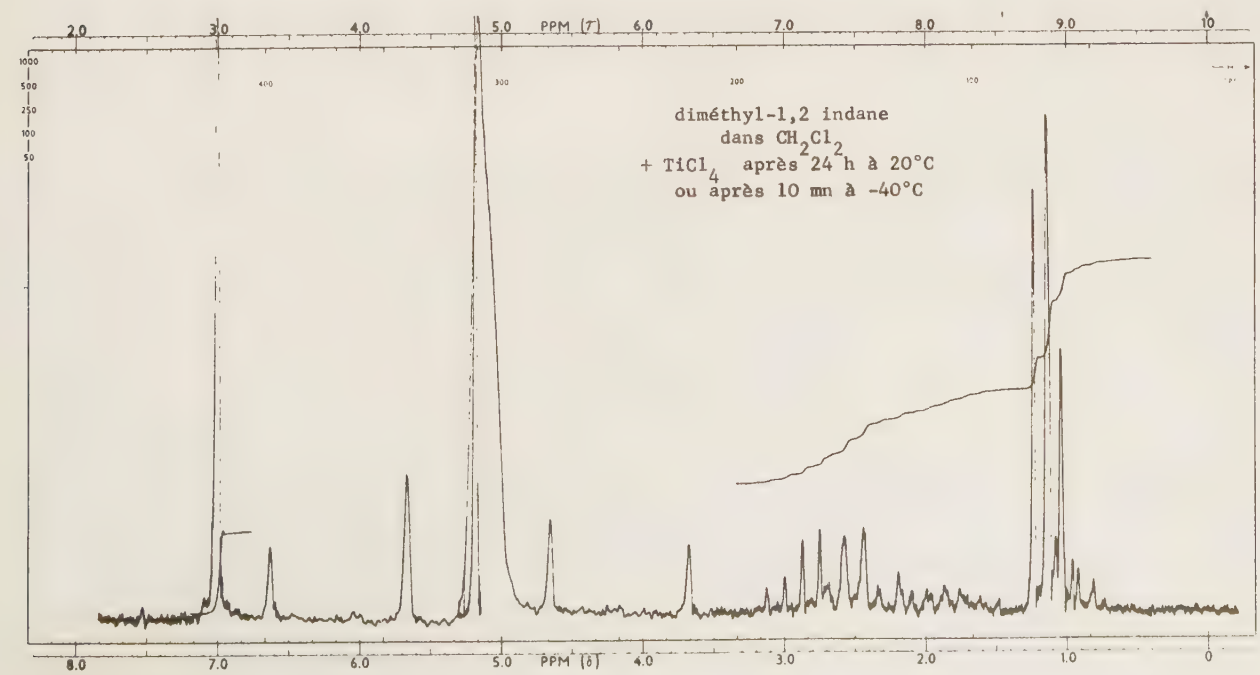
G - Etude du spectre de R.M.N. du diméthyl-1,1 indane

Ce spectre a déjà été décrit lors de la description de la synthèse de ce carbure.

Rappelons que les deux groupements méthyles sont équivalents et donnent un pic unique à 1,25 ppm.


diméthyl-1,2 indane
dans CH_2Cl_2
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-1,2 indane
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ après 10 mn à 20°C
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-1,2 indane
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ après 24 h à 20°C
ou après 10 mn à -40°C
PPM (τ)
PPM (δ)

H - Etude en résonance magnétique nucléaire de la polymérisation du diméthyl-2,3 indène à -40°C dans des conditions normales

Dans les tubes de résonance magnétique nucléaire précédemment décrits, nous avons réalisé à -40°C dans le chlorure de méthylène le mélange suivant :

$$[M] = 1,5\ M.1^{-1} \quad ; \quad [TiCl_4] = 0,15\ M.1^{-1}$$

Ce mélange prend immédiatement une coloration bleue intense.

- *Après 10 mn*, le spectre est identique à celui du monomère en solution dans le chlorure de méthylène.

- *Après 100 mn de contact à la même température*, le spectre est toujours inchangé.

- Cependant, *après 24 h de contact à cette température*, on observe l'apparition d'un massif entre 0,6 et 1,5 ppm, trop complexe pour être exploité. L'interprétation du spectre montre qu'après ce temps, 90 % environ du monomère est resté inchangé, son spectre étant identique au spectre initial.

L'étude de cette solution en spectrographie infra rouge, dans la région 2700-3100 cm^{-1} et 1300 à 1700 cm^{-1} et après évaporation du chlorure de méthylène, a montré :

- Dans la région 2700-3100 cm^{-1}, le spectre obtenu est presque identique à celui du monomère pur. Seul le pic à 2973 cm^{-1} correspondant au $\nu(C - H)$ dans le plan des groupements CH_3 est déplacé et se trouve maintenant à 2964 cm^{-1}.

- Dans la région 1300-1700 cm^{-1} aussi, le spectre obtenu est pratiquement identique à celui du monomère pur. En particulier, le pic à 1640 cm^{-1} : $\nu (C = C)$ des carbones de la double liaison indénique est conservé. Superposés au spectre du monomère pur, nous obtenons dans cette zone un pic à 1370 cm^{-1} et un pic à 1477 cm^{-1}.

On peut en conclure que dans ces conditions, si la polymérisation a lieu (un dixième du monomère est consommé), elle est rapidement bloquée puisque 90 % du monomère n'est pas entré en réaction.

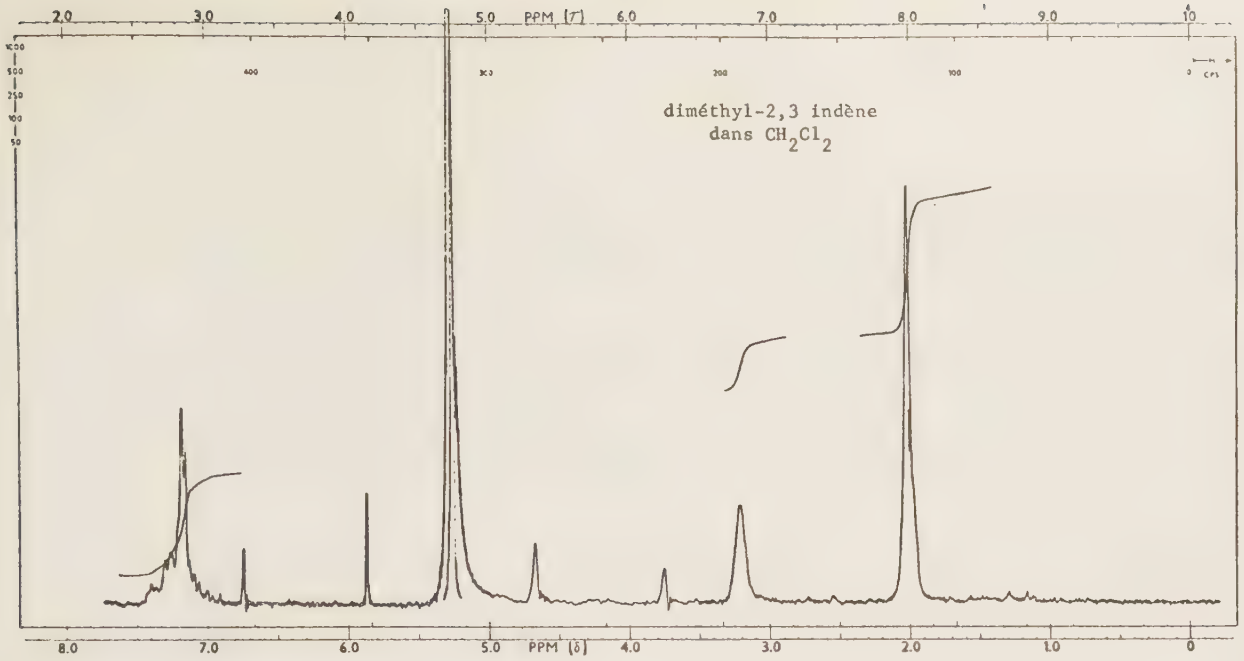
I - Etude par résonance magnétique nucléaire de la polymérisation du diméthyl-2,3 indène à -40°C

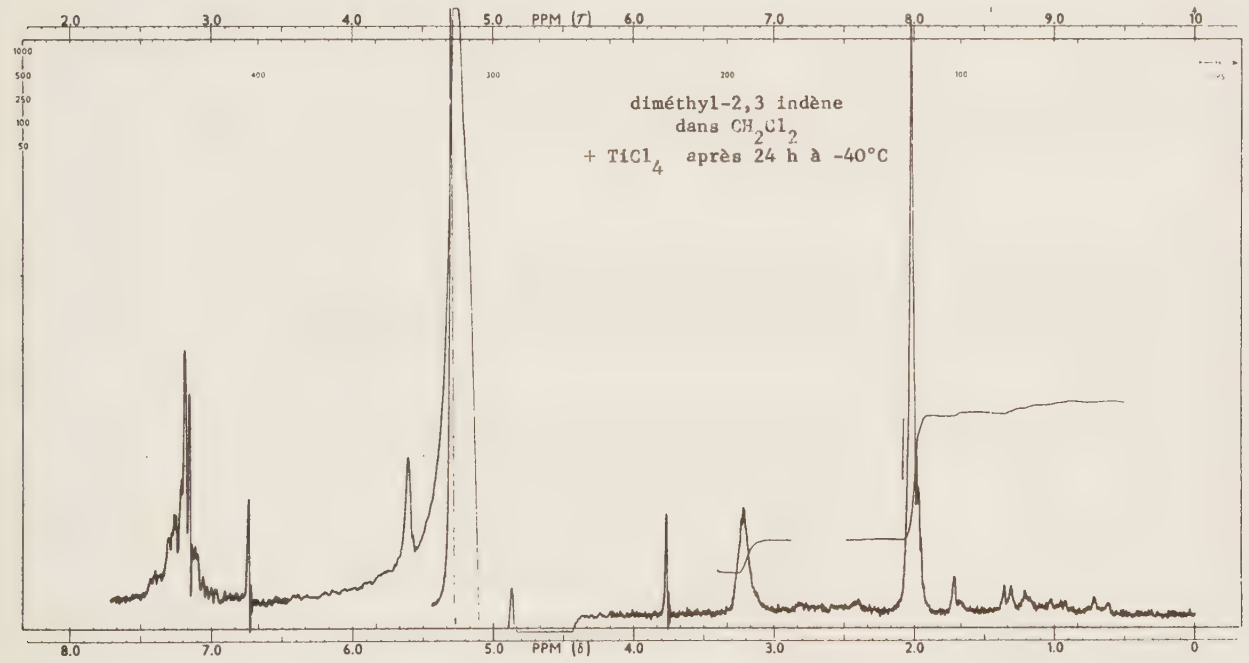
Nous avons alors refait l'étude précédente mais avec cette fois-ci :

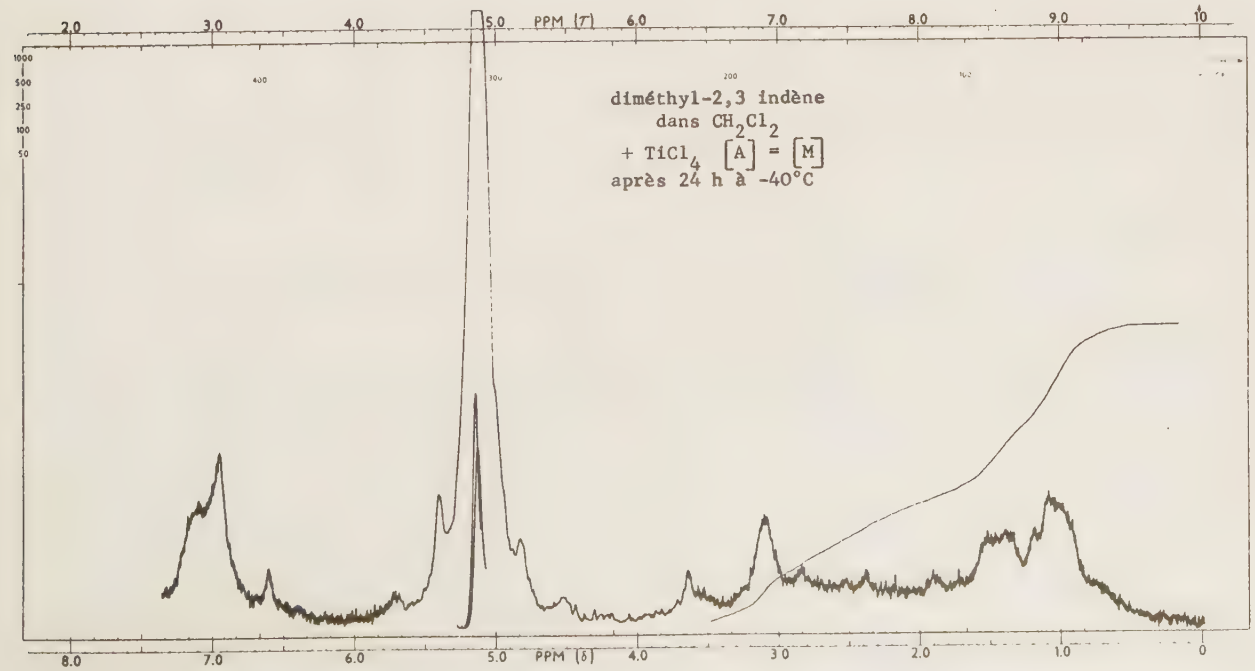
$$[M] = [A] = 1,5\ M.1^{-1}.$$

les autres facteurs étant inchangés.

Si un carbocation $\geq C^+$ se forme, il peut être possible de l'identifier sur le spectre de résonance magnétique nucléaire. Cependant $[\geq C^+]$ peut être au maximum égale à la concentration en amorceur et lui est probablement très inférieure. En conséquence, la concentration utilisée dans la partie précédente ne pouvait en aucun cas permettre de déceler sur le spectre R.M.N. la formation du carbocation.


diméthyl-2,3 indène
dans CH_2Cl_2
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-2,3 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ après 24 h à -40°C
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-2,3 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ [A] = [M]
après 24 h à -40°C
PPM (τ)
PPM (δ)

Cependant, malgré la coloration bleue extrêment intense prise dès le début par le milieu, après 5 mn comme après 100 mn de contact, le spectre obtenu est resté rigoureusement identique à celui du monomère seul en solution dans le chlorure de méthylène.

Par contre, après 24 h, le spectre est profondément modifié mais il est beaucoup plus mal résolu, aussi ne le détaillerons-nous qu'ultérieurement. Cependant, nous pouvons dès à présent signaler qu'il présente une grande analogie avec le spectre du poly(diméthyl-2,3 indène) obtenu à température ambiante et reprécipité dans le benzène.

Le pic des protons méthyliques à 1,7 ppm a totalement disparu. Un massif fort mal résolu est apparu dans la région 0,8 à 1,6 ppm. Il semble donc que dans ce cas, après 24 heures, tout le monomère ait réagi.

Par introduction de méthanol, on obtient un précipité blanc qui est filtré, redissous dans le benzène et reprécipité par du méthanol.

Sur le spectre infra rouge du polymère ainsi obtenu, le pic à 1640 cm^{-1} des ν (C = C) de la double liaison indénique a cette fois ci disparu.

J - Etude par résonance magnétique nucléaire de la polymérisation du diméthyl-2,3 indène à température ambiante dans des conditions normales

Nous avons réalisé dans les tubes de R.M.N. précédemment décrits le mélange à 20°C correspondant aux conditions suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène.

$[TiCl_4] = 0{,}15\ M.l^{-1}$; $[M] = 1{,}5\ M.l^{-1}$

Aussitôt formé, le mélange prend une coloration bleue intense.

Après 10 mn, le spectre obtenu est identique à celui du monomère seul.

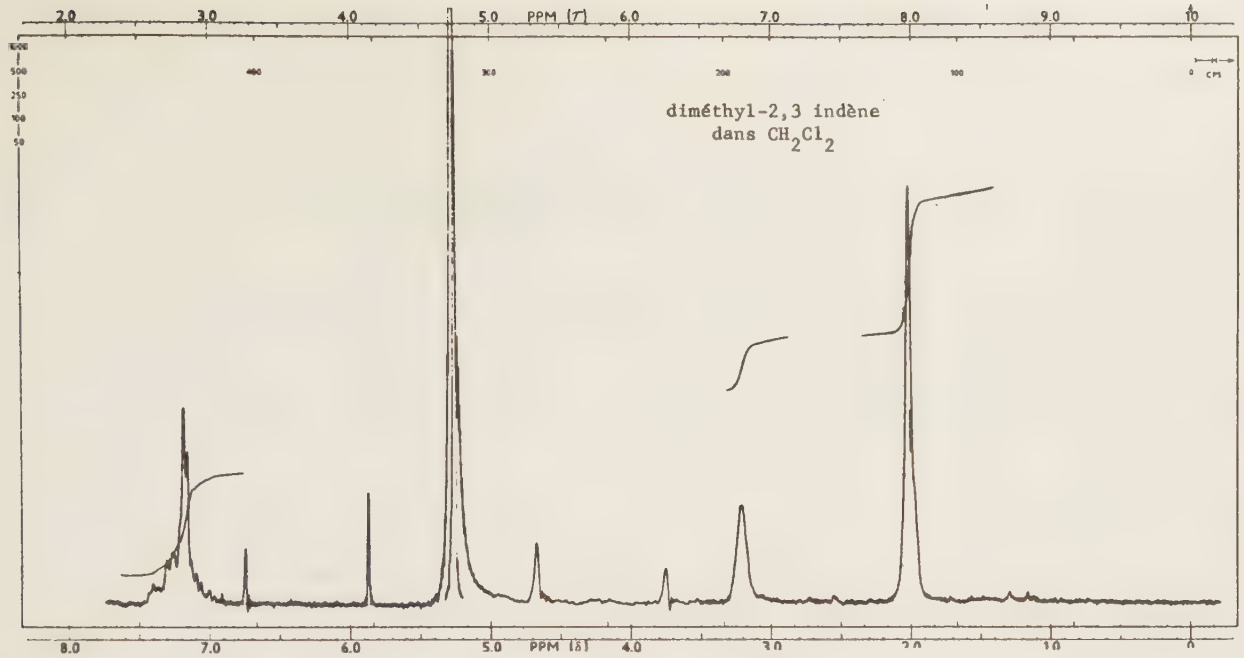
Mais, après 24 heures, ce spectre est profondément modifié et présente le même aspect que celui obtenu au § I. C'est-à-dire que dans ces conditions, au bout de 24 h, il ne doit plus rester de monomère dans la solution.

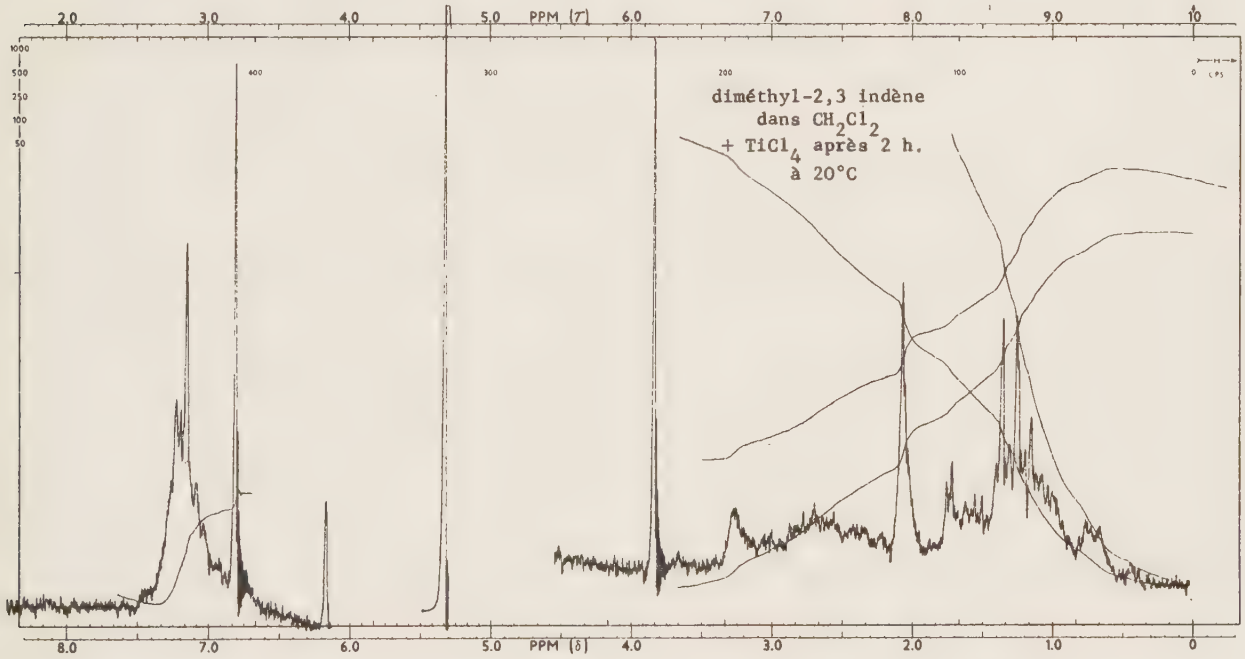
L'étude par spectrographie infra rouge du mélange obtenu après évaporation du solvant amène aux remarques suivantes :

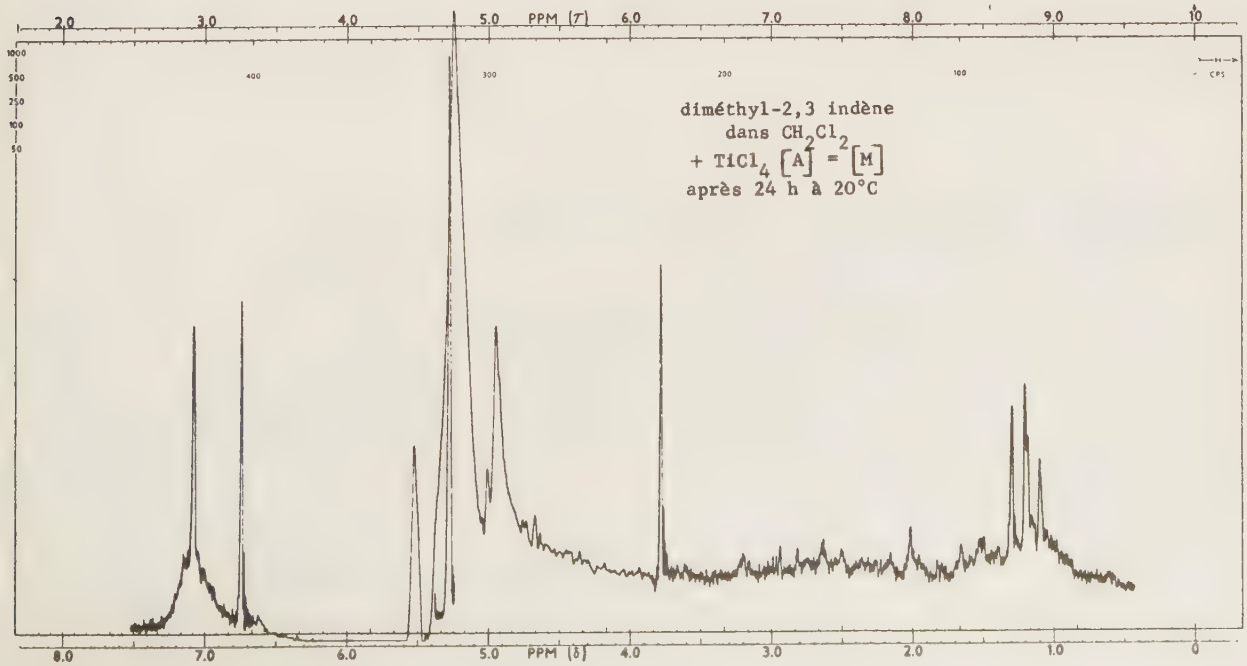
a) Dans la région 2700-3100 cm^{-1}, le spectre très différent de celui du monomère pur est pratiquement identique à celui du diméthyl-1,2 indane pur.

b) Dans la région 1300 cm^{-1}-1700 cm^{-1}, le spectre est très différent de celui du monomère et de celui de l'indane correspondant : le pic à 1640 cm^{-1} (V (C = C) de la double liaison indénique) a disparu. Mais nous ne trouvons pas non plus le pic à 1586 cm^{-1} que nous trouvons dans le diméthyl-1,2 indane.

Nous pouvons donc conclure que dans ces conditions, nous devons avoir, avec un rendement de 100 %, formation de polymère ou d'oligomères.


diméthyl-2,3 indène
dans CH_2Cl_2
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-2,3 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ après 2 h.
à 20°C
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-2,3 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ $[A]^2 = [M]$
après 24 h à 20°C
PPM (τ)
PPM (δ)

K - Etude par résonance magnétique nucléaire de la polymérisation à 20°C du diméthyl-2,3 indène

Cette expérience a été réalisée pour les raisons évoquées au § I. Nous avons étudié à 20°C le mélange :
chlorure de méthylène, monomère (1,5 $M.l^{-1}$), $TiCl_4$ (1,5 $M.l^{-1}$).

Après 10 mn de contact, le spectre obtenu est identique à celui du monomère seul.

Après 100 mn de contact, des modifications commencent à apparaître sur le spectre :

. le massif correspondant aux protons aromatiques se modifie, un nouveau pic apparaît à 7,1 ppm. Deux pics apparaissent à 1,15 et 1,30 ppm, c'est-à-dire dans la région où sortent les pics correspondant aux protons des groupements méthyles du diméthyl-1,2 indane en présence de $TiCl_4$. Après 24 heures de contact, ces modifications précédentes sont confirmées. On observe la superposition :

. d'un spectre très mal résolu et ayant l'allure de celui du poly (diméthyl-2,3 indène) obtenu par ailleurs ;
. et d'un spectre très bien résolu et identique à celui du diméthyl -1,2 indane enregistré dans les mêmes conditions.

Ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons obtenu en polymérisant du diméthyl-2,3 indène à 20°C (§ E). Nous obtenons en effet :

30 % de polymère précipitable par le méthanol et ayant une masse moléculaire moyenne égale à 750.
70 % d'une huile de masse moléculaire moyenne 180, donc intermédiaire entre celle d'un motif monomère (de type indane) et celle d'un dimère.

Le spectre infra rouge de la solution obtenue après évaporation du chlorure de méthylène montre la disparition du pic à 1640 cm^{-1} dû au V (C = C) indénique.

Nous pouvons donc conclure que dans ces conditions tout le monomère est entré en réaction. Une partie a été transformée en un polymère précipitable par le méthanol. Le reste se trouve sous forme d'oligomères (dimères, trimères...) et de molécules ayant la masse molaire du motif monomère.

L - Etude par résonance magnétique nucléaire de la polymérisation du diméthyl-1,1 indène à -40°C dans les conditions normales

Nous avons étudié le mélange suivant :
Solvant : chlorure de méthylène ; $[\text{Monomère}] = 1,5\ M.l^{-1}$;
$[TiCl_4] = 0,15\ M.l^{-1}$, réalisé et maintenu à -40°C. La solution prend immédiatement une coloration rouge intense.

1) *Après 10 mn de contact,* le spectre obtenu est identique à celui du monomère seul.

2) *Après 100 mn de contact,* l'aspect général du spectre est conservé mais nous voyons apparaître :

a) 2 pics à 1,4 et 1,2 ppm qui, par comparaison avec le spectre du poly (diméthyl-1,1 indène) obtenu par ailleurs peuvent être attribués aux protons des groupements méthyles du poly (diméthyl-1,1 indène).

b) un pic à 2 ppm correspondant probablement aux protons méthyliques du diméthyl-2,3 indène. Ceci est en accord avec la présence d'un pic peu intense à 3,2 ppm qui correspondrait aux protons méthyléniques du même carbure. Un doute subsiste cependant, car dans le spectre du poly (diméthyl-1,1 indène) il existe à 2 ppm un pic en général mal résolu que nous retrouvons ici nettement plus intense et mieux résolu.

Un dosage approximatif fait en utilisant l'intégration des protons méthyliques donne la répartition suivante :

80 % de diméthyl-1,1 indène ;
8 % de diméthyl-2,3 indène ;
12 % de polymère.

Après 24 h de contact, à cette température, le phénomène est resté le même. Seules les proportions sont modifiées. En conservant la même attribution que précédemment, nous trouvons maintenant :
40 % de diméthyl-1,1 indène ;
20 % de diméthyl-2,3 indène ;
40 % de polymère.

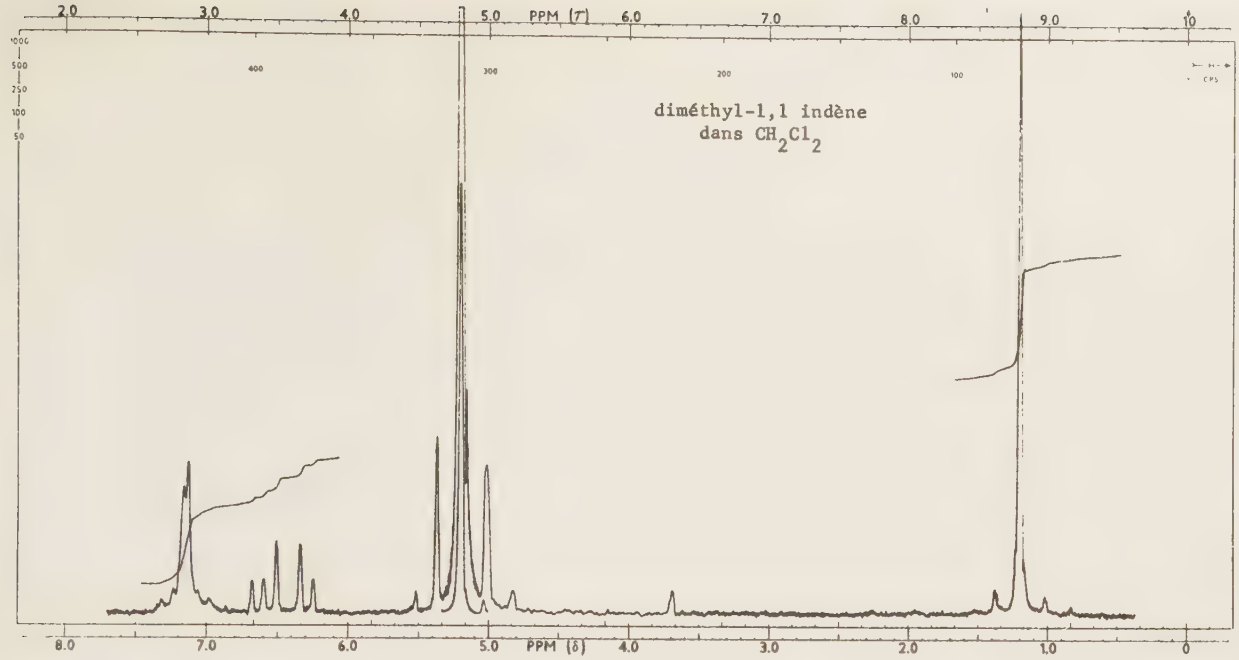
Le spectre infra rouge obtenu est extrêmement mal résolu, aussi son étude ne peut-elle être que qualitative. Néanmoins nous constatons qu'à 3060 cm^{-1}, la vibration V (C — H) dûe aux protons éthyléniques de l'indène n'a pas totalement disparue.

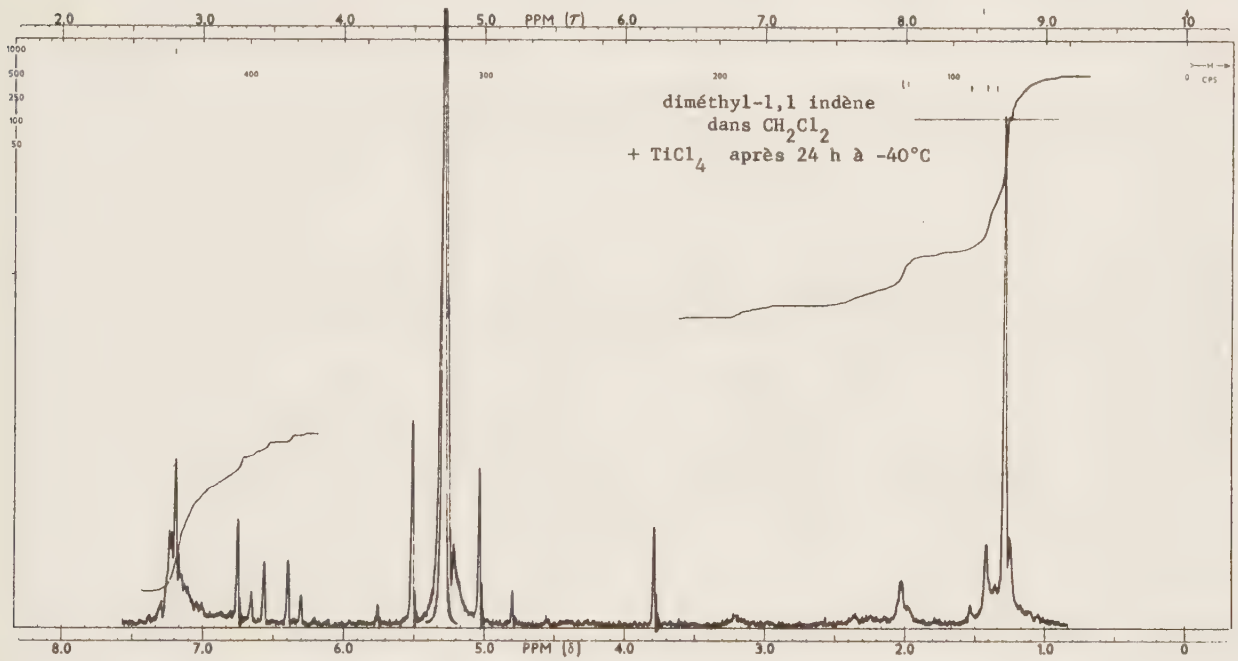
M - Etude par résonance magnétique nucléaire de la polymérisation du diméthyl-1,1 indène à -40°C

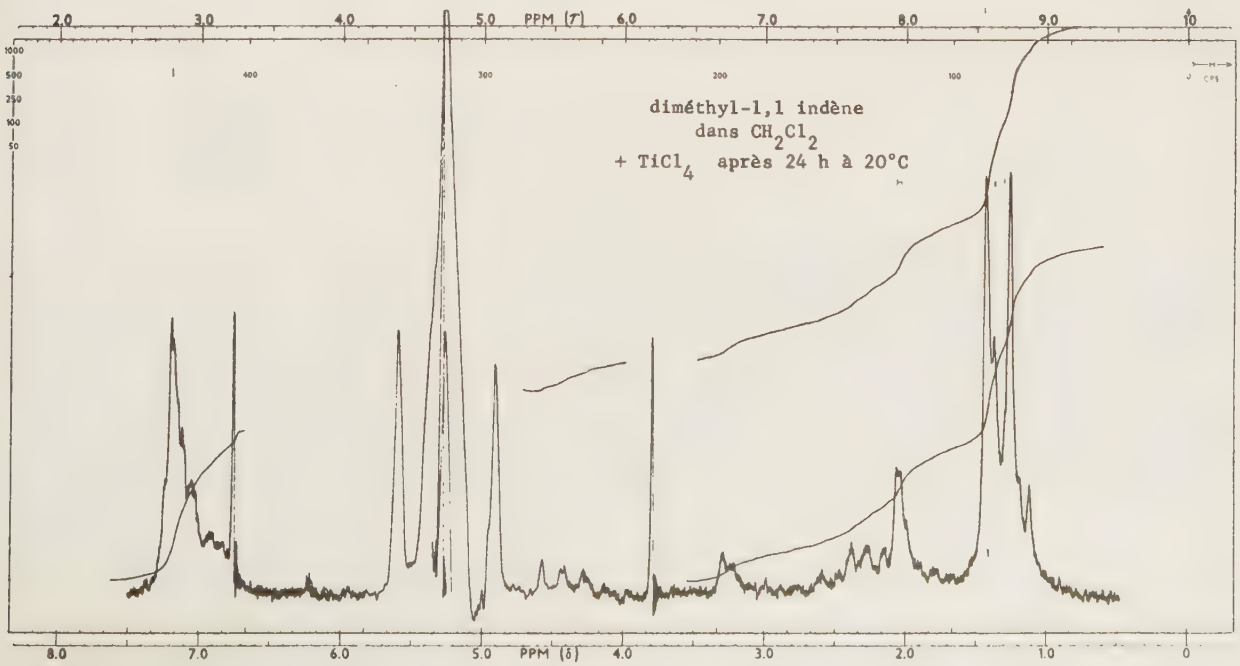
Les raisons de cette expérience ont été exposées au § I. Nous avons étudié à 20°C le mélange :
chlorure de méthylène, monomère (1,5 $M.l^{-1}$) ; $TiCl_4$ (1,5 $M.l^{-1}$).
Le mélange prend immédiatement une coloration rouge extrêmement intense.

1) *Après 10 mn de contact,* le spectre obtenu est identique à celui du monomère seul.

2) *Après 100 mn et 24 h de contact à cette température,* le phénomène observé est le même qu'au paragraphe précédent mais plus atténué et conduit aux mêmes interprétations.


diméthyl-1,1 indène
dans CH_2Cl_2
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-1,1 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ après 24 h à -40°C
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-1,1 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ après 24 h à 20°C
PPM (τ)
PPM (δ)

Un dosage approximatif donne :

	après 100 mn	après 24 h
diméthyl-1,1 indène	> 75 %	> 60 %
diméthyl-2,3 indène	< 10 %	< 10 %
polymère	15 %	30 %

mais les estimations sont ici plus mauvaises que dans le cas précédent.

Le comportement du diméthyl-1,1 indène est dans ce cas inverse de celui du diméthyl-2,3 indène pour lequel une augmentation de la concentration en amorceur augmente la quantité de monomère non entré en réaction.

Notons que sur le spectre enregistré après 24 h de contact, nous observons l'apparition d'un pic à 1,5 ppm que nous chercherons ultérieurement à attribuer.

N - Etude par résonance magnétique nucléaire de la polymérisation du diméthyl-1,1 indène à 20°C dans les conditions habituelles

Nous avons étudié le mélange réalisé à 20°C et correspondant aux conditions suivantes :
Solvant : chlorure de méthylène ; $[TiCl_4] = 0{,}15\ M.l^{-1}$; $[M] = 1{,}5\ M.l^{-1}$
Le mélange prend immédiatement une couleur rouge intense.

Après 10 mn de contact, on voit apparaître, superposés au spectre du monomère :

a) 2 pics à 1,2 et 1,35 ppm que l'on peut attribuer à du polymère.

b) 1 pic à 2 ppm que l'on peut attribuer à du diméthyl-2,3 indène.

Les proportions respectives de ces produits sont approximativement :
diméthyl-1,1 indène 90 %
diméthyl-2,3 indène 3 %
polymère 7 %

Après 24h de contact à cette température, le quadruplet dû aux protons —CH = CH— ayant disparu, on peut en conclure qu'il n'y a plus de monomère dans la solution. De l'allure complexe du spectre qui n'est pas très bien résolu et par comparaison avec les spectres précédemment décrits, il semble que l'on soit en présence :

. de polymère auquel correspondent entre autre les 2 pics à 1,25 et 1,45 ppm dûs aux protons méthyliques ;

. du diméthyl-2,3 indène caractérisé par le pic situé à 2 ppm et dû aux protons méthyliques et celui situé à 3,2 ppm et dû aux protons méthyléniques ;

. de produits provenants de la polymérisation du diméthyl-2,3 indène et déjà signalés au § K.

La superposition des différents pics empêche de faire un dosage.

Après 48 h de contact, le spectre est resté inchangé.

Le spectre infra rouge de ce mélange, enregistré après évaporation du solvant, amène à faire les remarques suivantes :

a) dans la région 2700 à 3100 cm^{-1}, le spectre obtenu est très semblable à celui du diméthyl-1,1 indane et totalement différent de celui du monomère de départ. Le pic à 3065 cm^{-1}, dû au V (C — H) des protons indéniques a disparu.

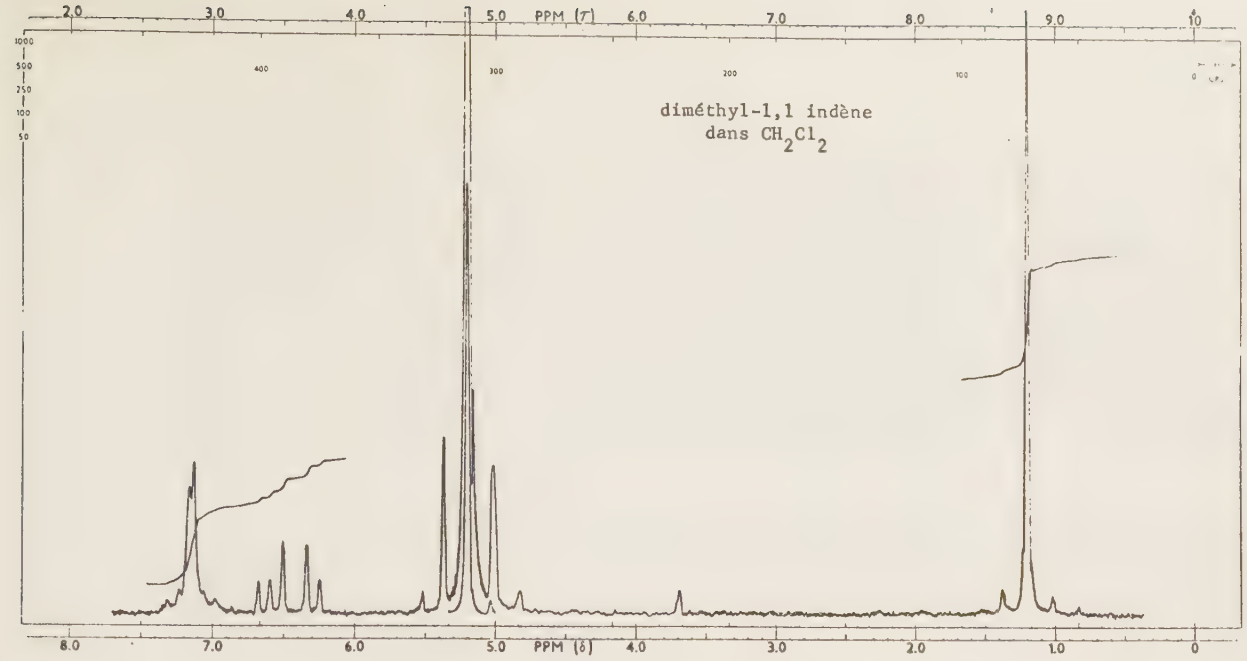
b) dans la région 1300 à 1700 cm^{-1} aussi, le spectre obtenu est très voisin de celui du diméthyl-1,1 indane pur. En particulier, les signaux dûs aux deux groupements méthyles géminés sont conservés et ces 2 pics à 1363 et 1383 cm^{-1} ont la même intensité relative que dans le diméthyl-1,1 indane. Quelques différences entre ces deux spectres sont dûes à des pics que l'on trouve dans le spectre du diméthyl-1,2 indane, tels ceux situés à 1586 cm^{-1} et à 1328 cm^{-1}.

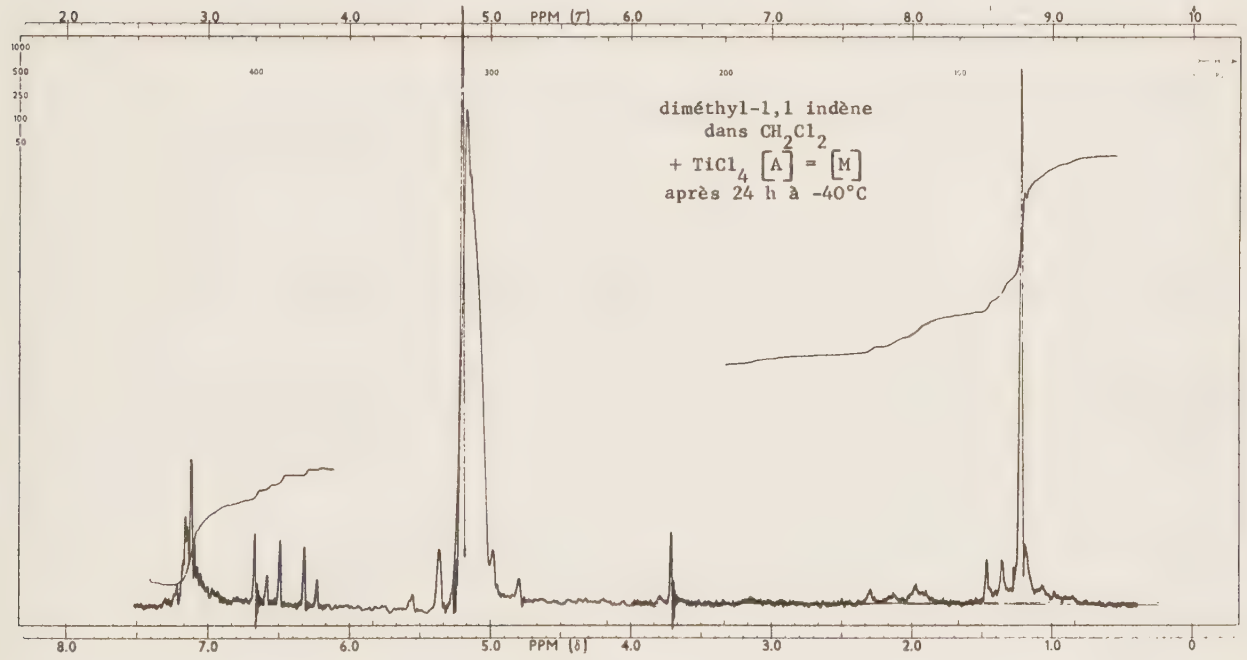
O - Etude par résonance magnétique nucléaire de la polymérisation du diméthyl-1,1 indène à 20°C

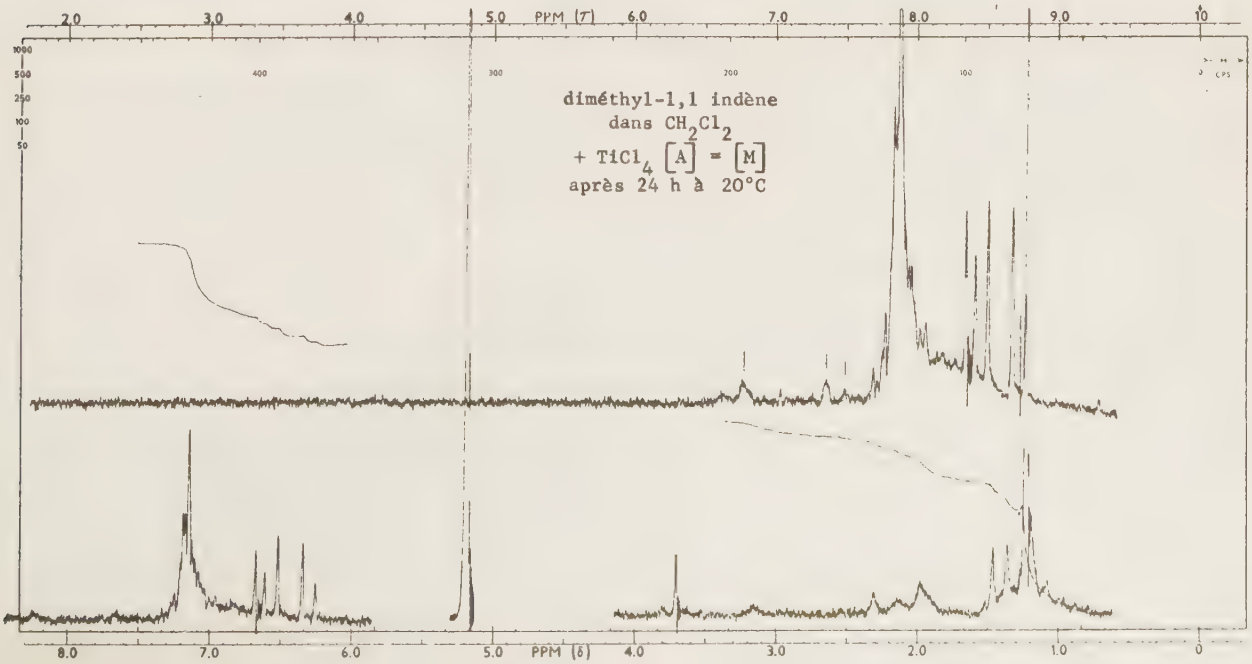
Pour les raisons déjà évoquées au § I, nous avons réalisé à 20°C le mélange suivant :
Solvant : chlorure de méthylène ; $[TiCl_4] = [M] = 1,5\ M.1^{-1}$
toutes les autres conditions étant identiques à celles du paragraphe précédent. Le mélange prend rapidement une coloration rouge exceptionnellement intense.

Après 5 mn de contact, au spectre du monomère se superpose à 1,4 ppm un pic bien résolu, qui peut correspondre à la présence de polymère ; et à 2 ppm un pic mal résolu.

Après 40 mn de contact, ce phénomène s'est accentué. Nous voyons en outre apparaître un pic à 1,5 ppm bien résolu représentant environ 10 % de l'ensemble du massif dû aux protons méthyles. Ce pic est déplacé de 0,25 ppm vers les champs faibles par rapport au pic des protons méthyles du diméthyl-1,1 indane. Si l'on se réfère aux travaux de Plesch & Coll. (5) cela correspond au déplacement que l'on observe pour le pic du méthyle lorsqu'un carbocation se forme sur le sommet 3. Si cette hypothèse est la bonne, nous devons trouver dans le spectre les pics correspondant aux autres protons de ce carbocation. Or nous trouvons un quadruplet entre 7,5 et 8,4 ppm qui correspond approximativement lui aussi à 10 % du quadruplet dû aux protons en 2 et 3 du


diméthyl-1,1 indène
dans CH_2Cl_2
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-1,1 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ [A] = [M]
après 24 h à -40°C
PPM (τ)
PPM (δ)


diméthyl-1,1 indène
dans CH_2Cl_2
+ $TiCl_4$ [A] = [M]
après 24 h à 20°C
PPM (τ)
PPM (δ)

diméthyl-1,1 indène. Or, pour un proton lié à un carbone portant une charge positive, le déplacement chimique maximum trouvé par Plesch & Coll. (5) est de 4,5 ppm (par rapport à sa position dans l'alcool correspondant). Tandis que le quadruplet en question ressemble beaucoup à celui que nous observons dans le diméthyl-1,1 indène et est déplacé d'environ 1,5 ppm par rapport à celui-ci. Il est en conséquence vraisemblable que nous nous trouvions en présence d'un complexe de l'amorceur et du monomère. Ce complexe concerne essentiellement le sommet 3 (puisque le proton qu'il porte donne un signal déplacé de 1,7 ppm) et aussi le sommet 2 (puisque le proton qu'il porte donne un signal déplacé de 1,3 ppm).

Après 24 h de contact, le phénomène n'a pas évolué. Les pourcentages approximatifs des différents constituants s'établissent comme suit :
diméthyl-1,1 indène 50 %
diméthyl-1,1 indène complexé 10 %
polymère 40 %
(il peut y avoir en outre de faibles quantités de diméthyl-2,3 indène).

Ce résultat pourrait vouloir dire que la double liaison est peu polarisée ce qui serait une explication possible de la faible réactivité de ce monomère.

P - Etude par résonance magnétique nucléaire du diméthyl-1,1 indène en solution dans le tétrachlorure de titane

Dans l'espoir d'obtenir avec une concentration plus élevée le complexe précédent, nous avons étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire du diméthyl-1,1 indène en solution dans le tétrachlorure de titane. La solution se colore fortement en rouge.

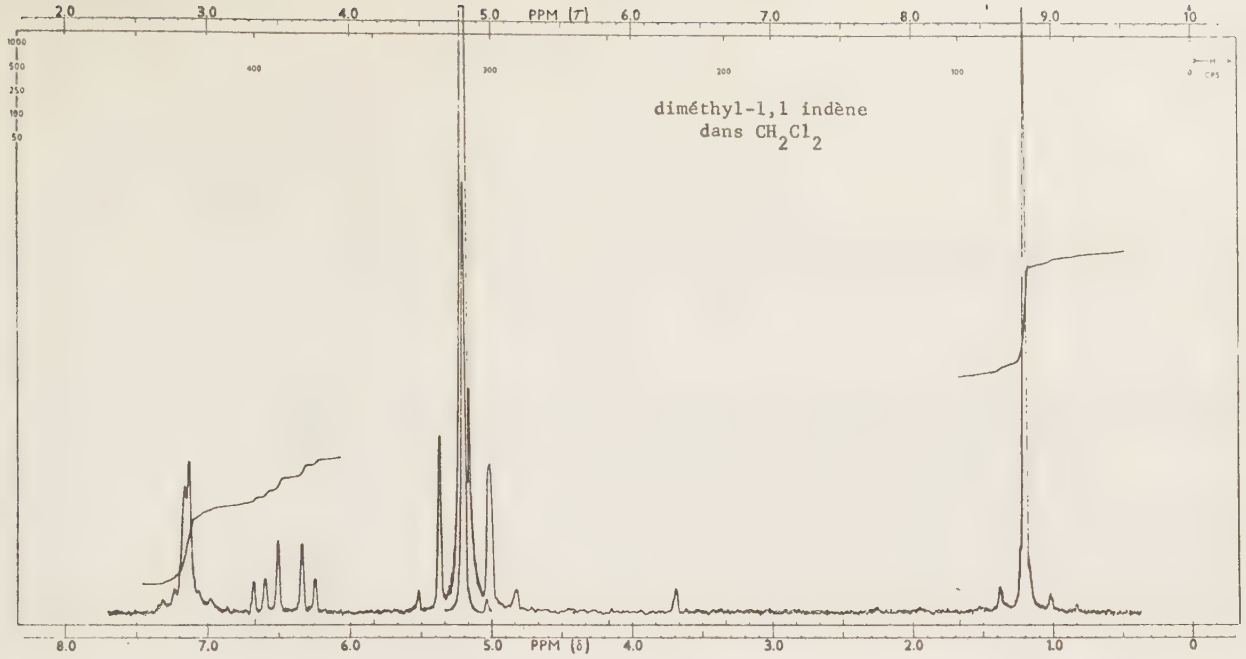
Au bout de 5 mn : l'aspect général du spectre n'est pas modifié mais tous les pics sont déplacés d'environ 0,2 ppm vers les champs élevés. Ils le sont de façon inégale, le pic dû aux protons méthylés n'étant déplacé que de 0,15 ppm.

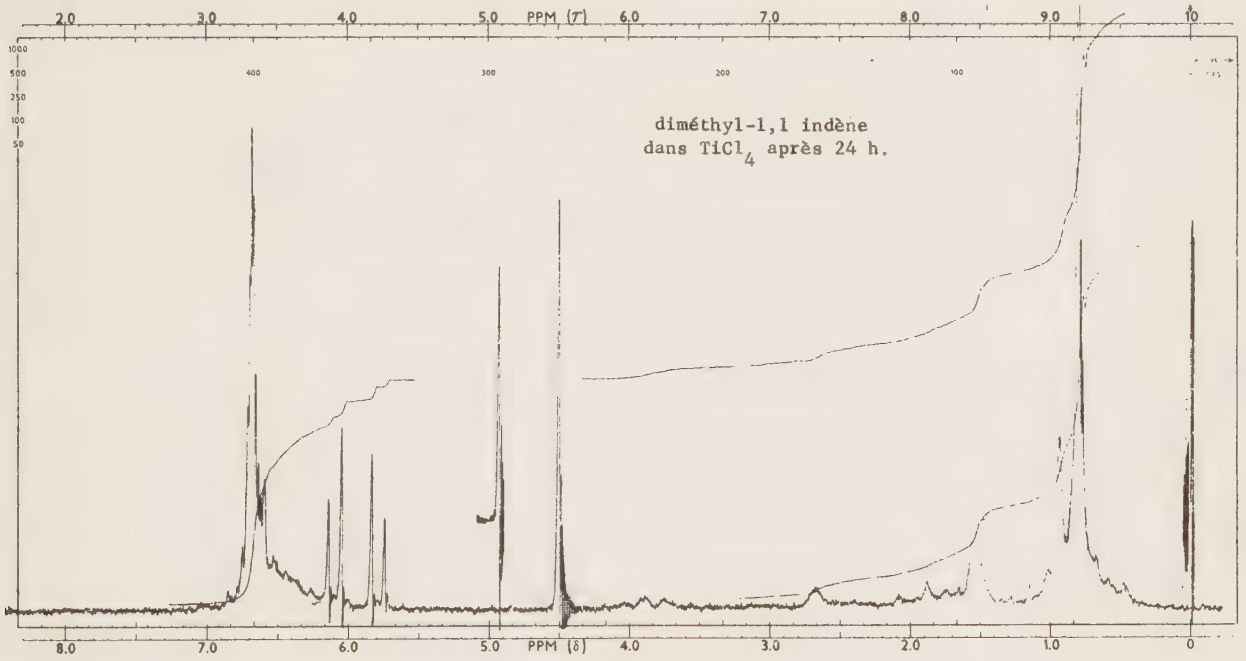
Au spectre précédent se superposent :

a) un pic assez fin à 1,85 ppm et un petit pic à 3 ppm. Ces deux pics doivent correspondrent à du diméthyl-2,3 indène en solution dans $TiCl_4$, puisqu'ils représentent les pics de ce monomère en aspect et en intensité relative, déplacés d'environ 0,2 ppm vers les champs forts par rapport à leur position dans le deutériochloroforme ; comme le sont dans les mêmes conditions les pics du diméthyl-1,1 indène.

b) 2 pics à 1,1 et 1,25 ppm devant correspondre à du polymère.

Après 24 h de contact, l'aspect général du spectre est identique, les proportions respectives des différents constituants se répartissant comme suit :
diméthyl-1,1 indène 40 %
diméthyl-2,3 indène 10 %
polymère 50 %


2.0 3.0 4.0 5.0 PPM (τ) 6.0 7.0 8.0 9.0 10
diméthyl-1,1 indène
dans CH_2Cl_2
8.0 7.0 6.0 5.0 PPM (δ) 4.0 3.0 2.0 1.0 0


2.0 3.0 4.0 5.0 PPM (τ) 6.0 7.0 8.0 9.0 10
diméthyl-1,1 indène
dans $TiCl_4$ après 24 h.
8.0 7.0 6.0 5.0 PPM (δ) 4.0 3.0 2.0 1.0 0

la forme complexée représentant au maximum 2 à 3 %.

Le fait d'opérer dans le tétrachlorure de titane pur n'a donc pas favorisé la formation du complexe décrit précédemment.

Q - Etude des spectres de résonance magnétique nucléaire des poly (diméthyl-1,1 indène) et poly (diméthyl-2,3 indène)

Malgré la faiblesse des masses molaires (< 1000), il faut constater qu'aucun des deux spectres n'est simple ni bien résolu. Le spectre du poly (diméthyl-2,3 indène) est particulièrement mal résolu ce qui confirme que le champ local n'est pas homogène et donc que la structure est très tendue ; c'est ce que nous avait laissé prévoir l'étude des modèles moléculaires.

1) Spectre du poly (diméthyl-2,3 indène)

Il est pratiquement inexploitable. Nous observons un pic à 2 ppm, emplacement où apparaissait le pic dû aux protons méthyles du monomère. Le polymère étudié ayant été dissous dans le benzène et reprécipité dans le méthanol, il est exclu que ce pic à 2 ppm soit dû à du monomère résiduel. Mais il peut être dû à des motifs terminaux des chaînes de polymère.

2) Spectre du poly (diméthyl-1,1 indène)

Il apparaît 2 pics dûs aux groupes méthyles et pour lesquels aucune interprétation structurale ne peut actuellement être faite. En effet, pour des chaînes de 5 motifs en moyenne, on ne peut dire à priori ce qui dans le spectre est dû aux groupes terminaux et aux groupes pris dans la chaîne ou ce qui est dû à l'environnement de chaque motif, c'est-à-dire à la stéréorégularité des chaînes. Nous manquons actuellement d'informations qui nous permettent de conclure valablement.

Bibliographie

1 P. Belliard, E. Maréchal, Travaux non publiés.

2 Enikolopian, Conférence, Paris, (1967).

3 E. Maréchal, Bull. Soc. Chim. France, (1969), 1459.

4 E. Maréchal, C.R. Acad. Sci., (1969), 268 c, 1350.

5 V. Bertoti, P.H. Plesch, Spectrochim. Acta., (1968), 25A, 447.

S I X I E M E P A R T I E

DETERMINATION DES RAPPORTS DE REACTIVITE DU COUPLE INDENE-STYRENE POUR UNE POLYMERISATION AMORCEE PAR LE SYSTEME $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$

A - Introduction

La définition des rapports de réactivité et l'exposé des différentes méthodes qui permettent de les déterminer ayant été exposés dans de nombreux travaux (1) (2), nous ne les rappellerons pas ici. Dans ce qui suit l'indice 1 est toujours relatif à l'indène et c'est la méthode de détermination dite différentielle qui est employée.

B - Conditions expérimentales

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solvant : chlorure de méthylène.

Vieillissement de l'amorceur :
t_1 = 10 mn ; θ_1 = 20°C ; Al/Ti = 1 ; $\left[Al(C_2H_5)_3\right] = 0{,}05\,M.1^{-1}$

Polymérisation :
t_2 = 10 à 40 s ; θ_2 = 20°C ; $\left[\text{Monomère total}\right] = 0{,}4\ M.1^{-1}$

Les rendements donnés sont les rendements en polymère précipité par le méthanol.

Le dosage des fractions m_1 et m_2 a été fait par spectrographie d'absorption infra-rouge. Nous avons opéré dans le sulfure de carbone avec une cuve d'épaisseur 0,5 mm, l'air étant pris comme référence et la concentration en polymère étant de 4 $g.1^{-1}$.

Nous avons utilisé le pic du polystyrène situé à 700 cm^{-1}.

C - Résultats

(Indène : 1 - Styrène : 2)

Tableau F-1

M_1	M_2	m_1	m_2	R %	Equation $r_1 = ar_2 + b$
0,20	0,80	0,41	0,59	7,6	$r_1 = 11{,}1\ r_2 - 1{,}22$
0,39	0,61	0,71	0,29	9,1	$r_1 = 6\ r_2 + 2{,}3$
0,49	0,51	0,80	0,20	6,8	$r_1 = 4{,}33\ r_2 + 3{,}14$
0,59	0,41	0,87	0,13	4,8	$r_1 = 3{,}22\ r_2 + 3{,}93$
0,70	0,30	0,92	0,08	4,8	$r_1 = 2{,}14\ r_2 + 4{,}57$

La résolution graphique de ce système est donnée sur la figure F-1 ; il en résulte pour r_1 et r_2 les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} r_1 = 5{,}85 \pm 0{,}15 \\ r_2 = 0{,}50 \pm 0{,}04 \end{cases}$$

Afin de vérifier ces résultats, nous avons reporté ces valeurs de r_1 et r_2 dans la relation 1,

$$y = \frac{(r_1 - 1)\, x^2 + x}{(r_2 + r_1 - 2)\, x^2 + 2\,(1 - r_2)\, x + r_2} \qquad (1)$$

obtenue en faisant, dans l'équation classique de copolymérisation (1), (2)

$$m_2 = y \quad ; \quad m_1 = 1 - y$$

$$\text{et} \quad M_2 = x \quad ; \quad M_1 = 1 - x$$

On compare alors les valeurs de y calculées pour différentes valeurs de x en utilisant la relation 1 à celles déduites des valeurs expérimentales de m_1 déterminéespar l'analyse spectroscopique du copolymère. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau F-2.

Tableau F-2

M_1	m_1	y
0,70	0,92	0,95
0,59	0,87	0,89
0,49	0,80	0,81
0,39	0,71	0,72
0,20	0,41	0,44

Les valeurs de y obtenues par ces deux méthodes coïncident avec une précision satisfaisante, les écarts étant toujours inférieurs à 10 %.

Nous pouvons donc considérer comme acceptables les valeurs de r_1 et r_2 déterminées graphiquement.

D - Conclusion

L'étude des rapports de réactivité de ces deux monomères avait déjà été faite par Maréchal (1) puis par Anton (3) dans le cas d'un amorçage cationique.

Maréchal avait opéré à -72°C avec $[TiCl_4] = 0,05\ M.l^{-1}$ et avait trouvé :

$$r_1 = 2,16 \pm 0,15$$

$$r_2 = 0,97 \pm 0,07$$

l'indice 1 se rapportant à l'indène.

Anton avait opéré à -30°C avec $[TiCl_4] = 0,004\ M.l^{-1}$; il avait trouvé : l'indice 1 se rapportant à l'indène

$$r_1 = 5,05 \pm 0,3$$

$$r_2 = 0,90 \pm 0,04$$

Ainsi, bien qu'ayant travaillé dans des conditions de température et d'amorçage très différentes, nous trouvons des résultats très comparables.

Il y a donc, là encore, pour un système d'amorceur de Ziegler-Natta classique (à l'exception du solvant) et hétérogène, une forte présomption de présence d'un mécanisme cationique.

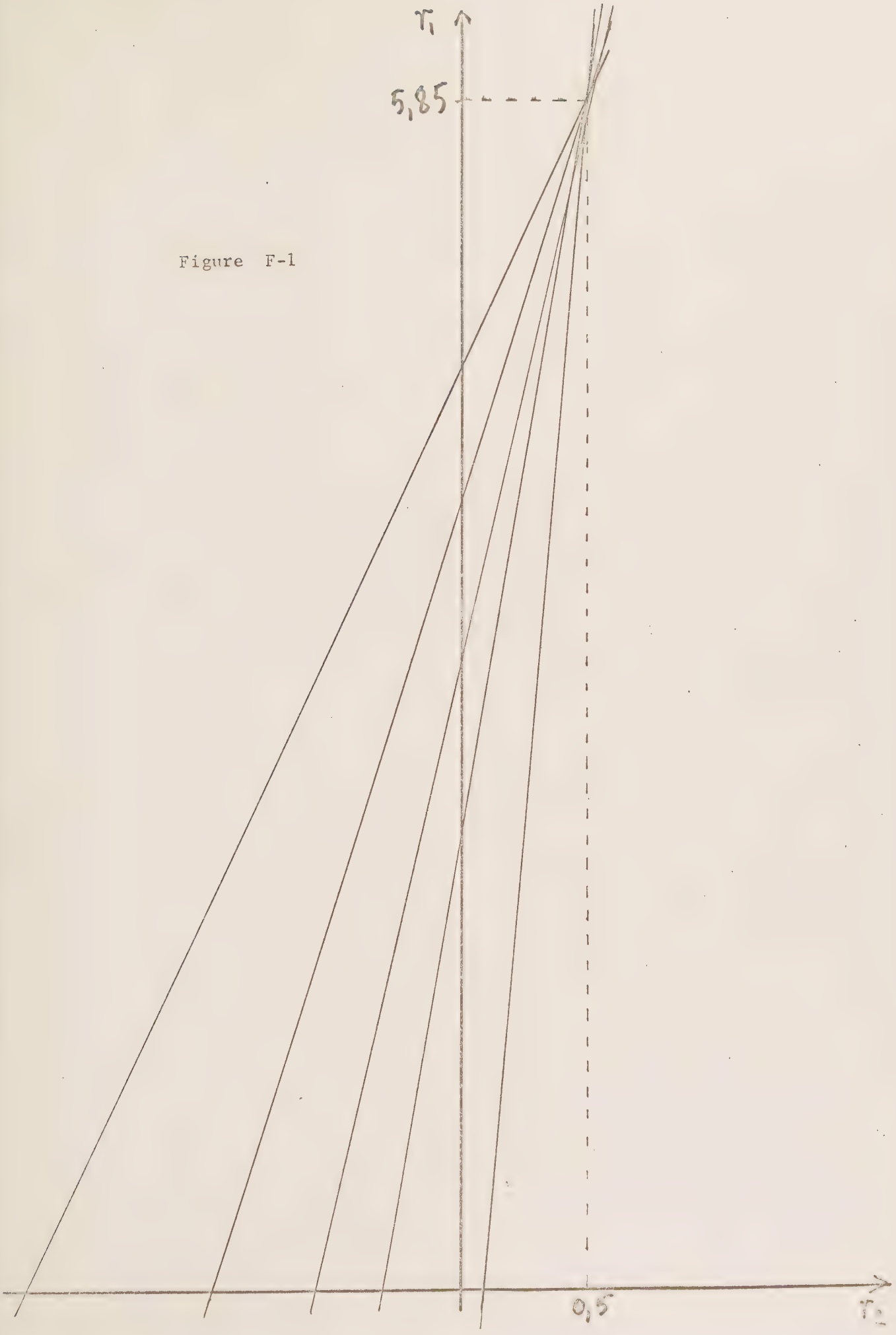
Bibliographie

1 E. Maréchal, Thèse de Doctorat, Paris, (1965).

2 J.P. Tortai, E. Maréchal, sous presse.

3 A. Anton, Thèse de Doctorat, Rouen, (1970).

Figure F-1



S E P T I E M E P A R T I E

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I

Synthèse des monomères

A - Synthèse de l'indène en laboratoire de demi-grand

Les différentes opérations ont été réalisées dans le laboratoire de demi-grand de l'I.N.S.C.I.R.

A - I *Description de l'appareillage*

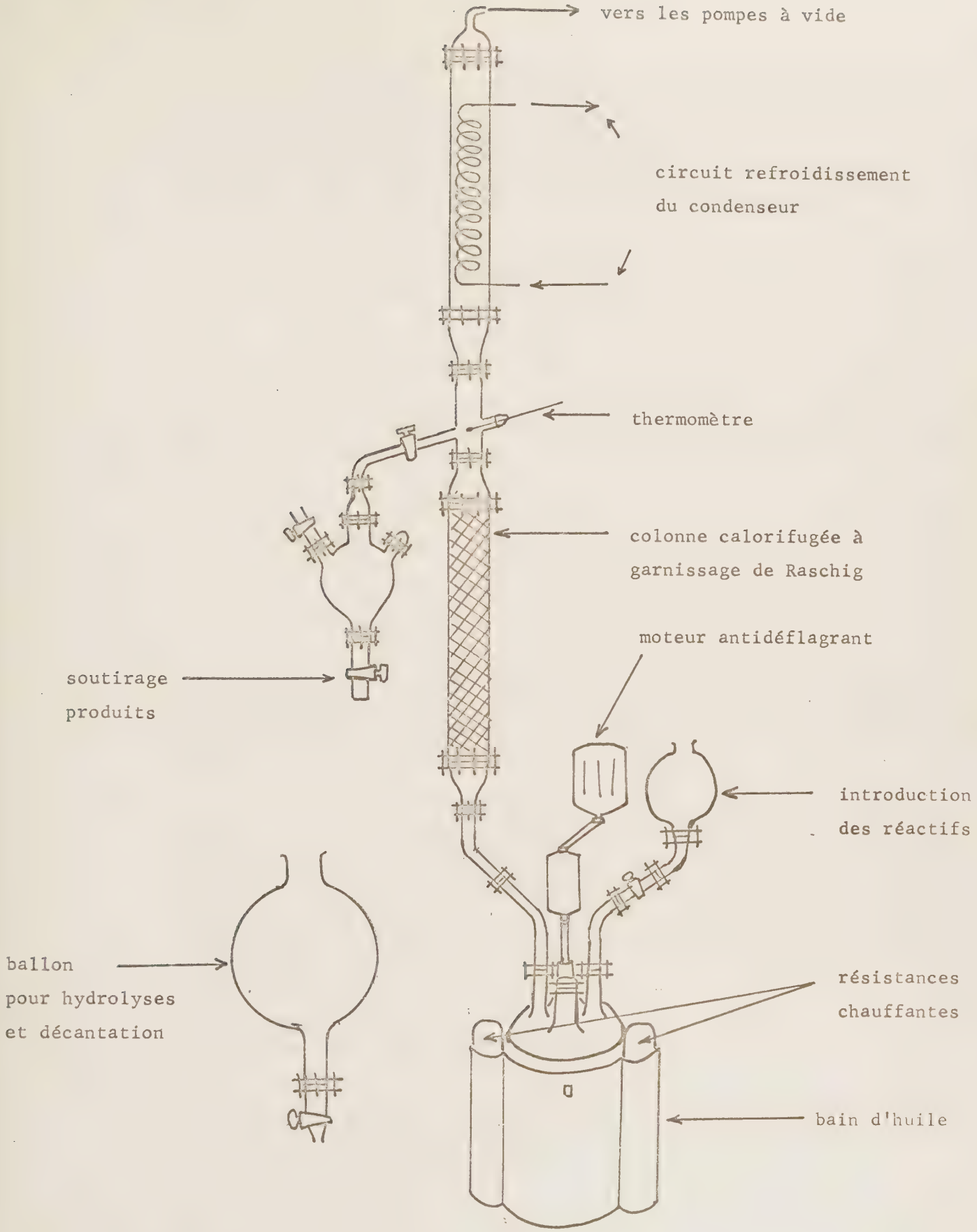
Le montage a été réalisé avec du matériel en Pyrex E.I.V.S.

- un réacteur de 25 l muni d'un couvercle à 5 cols (introduction, agitation, colonne, prise de température, nettoyage).
- un ballon de 5 l pour l'introduction des réactifs relié au réacteur par un robinet à boisseau.
- une colonne de 1 m à garnissage de raschig (≃ 3 plateaux théoriques)
- un condenseur à reflux de 1 m.
- un ballon de 3 l permettant de recueillir les produits distillés.
- un moteur antidéflagrant avec bras et hélice en acier.
- un chauffe réacteur avec régulation et refroidissement par thermofluide.
- deux pompes à vide (à palettes) montées en série.
- un ballon de 50 l avec soutirage pour les décantations.
- un ballon de 150 l pour recueillir les eaux de lavage.

A - 2 *Synthèse de l'indanone-1*

On introduit dans le réacteur 8 l de benzène et 8 kg de chlorure d'aluminium anhydre. On met l'agitation en route et on chauffe jusqu'au reflux du benzène ce qui demande environ deux heures.

On introduit alors goutte à goutte une solution de 1,3 kg de β propiolactone dans 3 litres de benzène ; l'introduction dure environ deux heures. Puis on laisse à reflux pendant 18 heures. Après 18 heures, on arrête la chauffe et on attend que le reflux ait cessé pour ouvrir le réacteur et prélever le liquide à l'aide d'une petite pompe pour réaliser l'hydrolyse à l'extérieur du laboratoire. Il aurait été souhaitable de disposer d'un réacteur muni d'une vanne de fond qui permette de soutirer le liquide.



ynthèse de l'indène en demi-grand

La solution extraite du réacteur est introduite dans un ballon de 50 l rempli à moitié de glace pilée recouverte de chlorure d'hydrogène. Une fois la phase aqueuse éliminée, on procède aux différents lavages : 3 lavages par de l'eau additionnée d'acide acétique, 1 lavage à l'eau additionnée de bicarbonate de sodium de façon à ce que le pH soit relevé jusqu'à 6, 3 lavages par de l'eau additionnée de chlorure de sodium pour éviter la formation d'une émulsion.

La phase organique est alors réintroduite dans le réacteur pour être distillée. L'utilisation de deux pompes à palettes montées en série a permi de conduire cette distillation sous 12 mm de mercure.

Les têtes étant éliminées, le benzène restant est récupéré, et peut être réutilisé pour une manipulation ultérieure du même type.

L'indanone est alors distillée, le ballon de récupération étant chauffé à 50°C afin d'éviter la cristallisation du produit sur les parois. On obtient 575 g d'indanone, solide blanc.

$E_3 = 118 \pm 2°C$; $T_f = 40 \pm 1°C$

Analyse C_9H_8O	Calc %	C 81,78	H 6,11
	tr %	81,8	6,0

Le produit ne contient pas d'acide non cyclisé.

Nous avons alors introduit avec précaution du chlorure de méthylène afin de nettoyer complètement la colonne; son garnissage et le condenseur de toute l'indanone qu'ils pouvaient contenir. Ceci permet également d'éviter que les résines récupérées en fin de distillation ne prennent en masse au fond du réacteur.

La solution chlorométhylénique est, après évaporation du solvant, redistillée dans une petite installation ce qui nous a permis de récupérer à nouveau 220 g d'indanone. Nous avons donc obtenu en tout 800 g d'indanone ce qui nous donne par rapport à la propiolactone un rendement de 34 %. Cette opération est en général réalisée avec un rendement de 55 %. Il ne fait pas de doute que des perfectionnements techniques permettraient d'améliorer ce rendement. Notamment, la nécessité d'hydrolyser en dehors du laboratoire a occasionné des pertes importantes de produit.

A - 3 *Synthèse de l'indanol-1*

On introduit dans le réacteur 8 l d'éther anhydre et 120 g d'hydrure d'aluminium et lithium. On met en marche l'agitation et porte à reflux. On introduit alors goutte à goutte 575 g d'indanone-1 en solution dans 2 l d'éther anhydre.

L'introduction dure environ 1h 30, on laisse ensuite le mélange à reflux pendant 1 h. Puis on laisse refroidir avant de prélever le mélange réactionnel pour l'hydrolyser, à l'extérieur du local, dans un ballon de 50 l rempli à moitié de glace pilée et arrosée d'acide acétique. Après décantation, on élimine la phase aqueuse et on fait 3 lavages à l'eau additionnée de chlorure de sodium (pour éviter les émulsions).

La phase éthérée est alors séchée sur $CaCl_2$ anhydre, filtrée à l'éther et évaporée. L'indanol obtenu est recristallisé dans l'éther de pétrole. Nous avons obtenu ainsi 350 g d'indanol-1 (R = 60 %) au lieu de 65 % pour les opérations menées au laboratoire.

Analyse $C_9H_{10}O$	Calc %	C : 80,55	H : 7,52
	tr %	80,5	7,4

A - 4 Synthèse de l'indène

Elle a été faite au laboratoire par la méthode de Yarboro (1)
R = 40 % ; $1,5738 < n_D^{25} < 1,5740$

Analyse C_9H_8	Calc %	C : 93,04	H : 6,96
	tr %	93,0	7,0

B - Synthèse du diméthyl-1,1 indène

B - 1 Synthèse de la diméthyl-3,3 indanone-1

290 g d'acide méthyl-3 crotonique en solution dans 1 litre de benzène sont ajoutés goutte à goutte à 1 kg de chlorure d'aluminium en suspension dans 1,5 l de benzène. La réaction est violente. On laisse au reflux pendant 6 heures. Après hydrolyse sur glace additionnée d'acide chlorhydrique, la couche organique est lavée jusqu'à pH neutre et distillée sous un vide suffisant. Nous obtenons une huile incolore, chromatographiquement pure. R % = 84 ; $Eb_3 = 97 \pm 1°C$.

Analyse $C_{11}H_{12}O$	Calc %	C : 82,45	H : 7,56
	tr %	82,3	7,7

B - 2 Synthèse du diméthyl-3,3 indanol-1

201 g de diméthyl-3,3 indanone-1 en solution dans 300 ml d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à 30 g d'hydrure d'aluminium lithium en suspension dans 300 ml d'éther. On maintient au reflux pendant une heure. Après hydrolyse sur glace additionnée d'acide chlorhydrique, la couche éthérée est lavée, séchée et le solvant évaporé. L'huile obtenue est distillée sous un vide convenable.

Nous obtenons une huile incolore, chromatographiquement pure :
R % = 93 ; $Eb_3 = 120 \pm 1°C$.

Analyse $C_{11}H_{14}O$	Calc %	C : 81,42	H : 8,71
	tr %	81,5	8,7

B - 3 Synthèse du diméthyl-1,1 indène

100 g de diméthyl-3,3 indanol-1 sont introduits dans 1 litre d'une solution à reflux d'acide oxalique à 10 %. Après une heure, le mélange est refroidi rapidement, repris à l'éther. La phase organique est lavée, séchée une nuit sur sulfate de sodium et le solvant évaporé. L'huile obtenue est distillée sous bon vide.

Nous obtenons une huile incolore, chromatographiquement pure. R % = 70 ; $Eb_{0,5}$ = 22,5 ± 1°C.

Analyse $C_{11}H_{12}$	Calc %	C : 91,6	H : 8,4
	Tr %	91,6	8,4

C - Synthèse du diméthyl-1,1 indane

On prépare un amalgame zinc-mercure de la façon suivante :

On recouvre 16 g de zinc en grenailles par de l'acide chlorhydrique normal en présence de traces de sulfate de cuivre. Le zinc devient noir. On le lave et on le recouvre d'une solution à 1g/l de chlorure mercurique. Après 1 h de contact, on lave soigneusement à l'eau. On ajoute 300 g de mercure et recouvre le tout d'acide chlorhydrique 0,5 N. On laisse reposer.

Dans un ballon, on introduit l'amalgame puis 800 ml d'acide chlorhydrique concentré et 16 g de diméthyl-3,3 indanone-1. On chauffe pendant 4 heures à 100°C sous agitation violente. On laisse refroidir doucement en agitant. On reprend par de l'éther. La couche éthérée est lavée, séchée sur $CaCl_2$. On distille sous bon vide et on récupère un liquide blanc. R = 20 %.

D - Synthèse du diméthyl-2,3 indène

La technique de cette synthèse a été maintes fois décrite. On peut en particulier se reporter aux travaux de Colonge et Weinstein (2). Nous avons obtenu les résultats suivants :

D - I Phényl-3 one-3 méthyl-2 propanol-1

Liquide blanc, chromatographiquement pur. Eb_3 = 86 ± 1°C. R % = 42. Cependant la moitié de la propiophénone étant récupérée en tête de distillation, le rendement par rapport à la propiophénone consommée est de 84 %.

Analyse $C_{10}H_{12}O_2$	Calc %	C : 73,13	H : 7,38
	tr %	73,0	7,4

D - 2 Méthyl-2 indanone-1

Liquide blanc, chromatographiquement pur. R % = 75.

Analyse $C_{10}H_{10}O$	Calc %	C : 82,15	H : 6,91
	tr %	82,1	6,9

D - 3 Diméthyl-2,3 indanol-1

Liquide blanc, chromatographiquement pur. R % = 90. L'analyse laisse penser que nous sommes en présence d'un mélange de carbure et d'alcool.

Analyse : alcool $C_{11}H_{14}O$	Calc %	C : 81,42	H : 8,71
carbure $C_{11}H_{12}$	Calc %	91,60	8,40
	tr %	86,4	8,5

Ce fait est confirmé par le spectre infra rouge. Le chromatogramme obtenu correspond à un produit pur car tout l'alcool restant se déshydrate dans la colonne.

D - 4 Diméthyl-2,3 indène

Nous avons distillé à pression atmosphérique et sous atmosphère inerte 25 g de mélange alcool-carbure décrit en D - 3, en présence de 10 g de sulfate de magnésium anhydre. L'eau de déshydratation distille d'abord, puis un liquide jaune (240 $\pm$ 1°C). Ce liquide est séché une nuit en solution éthérée puis distillé deux fois sous un vide convenable. Nous obtenons un liquide jaune clair, chromatographiquement pur et qui jaunit rapidement à l'air.

R % : 75 ; $Eb_{0,7}$ = 43 $\pm$ 1°C

Analyse $C_{11}H_{12}$	Calc %	C : 91,60	H : 8,40
	tr %	91,6	8,4

E - Synthèse du diméthyl-1,2 indane cis

Dans un erlenmeyer de 250 ml on place 12,5 g de diméthyl-2,3 indène dans 50 ml de n heptane et 0,5 g de charbon palladié à 5 %. On purge plusieurs fois avec de l'hydrogène, puis on laisse sous agitation en atmosphère d'hydrogène.

On suit la diminution du volume d'hydrogène. Après 5 h, le volume d'hydrogène ne diminue plus. La solution est filtrée puis distillée sous bon vide. Liquide blanc chromatographiquement pur.

R % = 85 ; Eb_3 = 32 $\pm$ 1°C.

Analyse $C_{11}H_{14}$	Calc %	C : 90,33	H : 9,67
	tr %	90,3	9,6

F - Essai de synthèse du diméthyl-1,2 indane trans

Nous avons tenté d'hydrogéner le diméthyl-2,3 indène en diméthyl-1,2 indane trans par un procédé non catalytique. L'action (3) du sodium sur une solution éthanolique de diméthyl-2,3 indène laisse ce carbure intact. Il en a été de même pour l'action du diborane ($NaBH_4 + BF_3$) (4).

G - Synthèse du diméthyl-1,2 indénol-1

L'action du sodium sur le diméthyl-2,3 indène en solution dans l'ammoniac liquide nous a donné, non le diméthyl-1,2 indane trans attendu mais un solide blanc chromatographiquement pur, R = 20 % ; T_f = 74 ± 1°C, que d'après son analyse, son spectre de résonance magnétique nucléaire, son spectre infra rouge et sa masse moléculaire (déterminée par cryoscopie dans le benzène) M = 172 ± 17, nous pensons être du diméthyl-1,2 indénol-1.

Analyse $C_{11}H_{12}O$	Calc %	C : 82,51	H : 7,49	N : 0,00
	tr %	82,0	7,5	0,0

H - Synthèse du pentaméthyl-3,4,5,6,7 indène

La technique de la synthèse de la tétraméthyl-4,5,6,7 indanone-1 a été décrite par Evrard (5). Nous avons trouvé :

H - 1 Tétraméthyl-4,5,6,7 indanone-1 carboxylique-3

Solide jaune pâle ; R = 75 % ; T_f = 217 ± 1°C

Analyse $C_{14}H_{16}O_3$	Calc %	C : 72,41	H : 6,89
	Tr %	72,4	6,8

H - 2 Tétraméthyl-4,5,6,7 indanone-1

Solide blanc ; R = 45 % ; F = 155 ± 1°C

(Nous avons extrait l'indanone par l'éther de pétrole à chaud et non par l'acide acétique qui donnait des résines).

Analyse $C_{13}H_{16}O$	Calc %	C : 82,98	H : 8,51
	tr %	82,9	8,4

H - 3 *Pentaméthyl-3,4,5,6,7 indanol-1*

Nous avons utilisé la technique décrite par Colonge & Coll. (2). On obtient un solide jaune pâle. R = 80 % ; T_f mal définie.

Comme le suggèrent l'analyse et le spectre infra rouge, nous sommes en présence d'un mélange de carbure et d'alcool.

Analyse : alcool $C_{14}H_{20}O$	Calc %	C : 82,36	H : 9,80
carbure $C_{14}H_{18}$	Calc %	90,32	9,67
	tr %	86,4	9,7

H - 4 *Pentaméthyl-3,4,5,6,7 indène*

Nous avons utilisé la technique de Yarboro (1).

R = 65 % ; $T_f = 104 \pm 1°C$.

Analyse $C_{14}H_{18}$	calc %	C : 90,32	H : 9,67
	tr %	90,2	9,6

Chapitre II

Polymérisations

A - Purification des réactifs

1) *Monomères*

Leur purification a été décrite avec leur synthèse. Ils sont conservés sous argon à -30°C à l'abri de la lumière.

2) *Solvants*

Le chlorure de méthylène (de Touzart et Matignon) est distillé soigneusement sur chlorure de calcium puis conservé 8 jours au moins sur tamis à l'abri de la lumière.

L'heptane ou le toluène (utilisés en faibles quantités) sont des produits Prolabo "pour spectrophotométrie" séchés sur tamis moléculaire.

3) *Amorceurs*

Les alcoyl aluminium sont de Fluka. Malgré leur pureté médiocre ($\backsim$ 97 %) ils ont été utilisés tels quels. Ils sont sortis de leur container pour être mis en solution molaire dans le chlorure de méthylène. Les solutions sont refaites tous les jours, ces produits se détériorant rapidement, même sous argon dans de la verrerie rodée.

Le tétrachlorure de vanadium, de Kodak, est utilisé tel quel.

Le tétrachlorure de titane et le tétrachlorure d'étain Prolabo sont distillés sous argon avant leur mise en solution. Leurs solutions sont plus stables que les précédentes et peuvent être conservées plusieurs jours. Les solutions de tétrachlorure de titane sont jetées dès qu'elles jaunissent.

L'α trichlorure de titane de Touzart et Matignon est utilisé tel quel ; il est sommairement broyé sous azote juste avant son utilisation.

Le tétrachlorure de zirconium de Prolabo est séché 24 h à l'étuve, sous vide, avant son utilisation.

Toutes les solutions d'amorceur sont conservées à l'abri de la lumière.

4) *Verrerie*

Toute la verrerie utilisée pour les amorceurs, les monomères, et les polymérisations est lavée avant chaque usage à l'acide nitrique fumant et laissée à l'étuve à 130°C au moins 2 h. (y compris la verrerie jaugée, de faibles erreurs sur les volumes étant moins importantes que la présence de traces d'humidité).

5) *Azote*

L'azote utilisé (Air liquide) a été purifié de la façon suivante :

a) il est désoxygéné dans deux barboteurs contenant une solution aqueuse à 5 % de trichlorure de titane et à 30 % de citrate trisodique de sodium.

b) il est séché par passage dans un barboteur à acide sulfurique R.P. ; une colonne de soude caustique et une colonne verticale de 1 m d'actigel.

B - Matériel de polymérisation

Toutes nos polymérisations ont été effectuées dans le même appareillage : un réacteur cylindrique en verre épais muni d'un couvercle rodé à 1 col, 2 tubulures, une entrée et une sortie d'azote. La solution est agitée par un agitateur mécanique à palette tournant à la vitesse de 2 tours seconde^{-1}.

50 ml de chlorure de méthylène introduits dans ce réacteur et agités normalement atteignent après un maximum de 15 m :

+ 3°C lorsque le réacteur est plongé dans un mélange eau + glace
- 65°C lorsque le réacteur est plongé dans un bain acétone carboglace saturé mais non agité. Les dewars utilisés nous ont permis de maintenir cette température pendant plus de 24 h sans difficulté.

C - Conduite d'une polymérisation

Le réacteur, sortant de l'étuve est fixé à son couvercle (seule de la graisse Voltalef est utilisée) et dégazé pendant 15 mn. Il a alors atteint la température ambiante. La quantité de solvant nécessaire au vieillissement est introduite et l'agitation mise en route.

L'ensemble, toujours sous circulation d'azote, est porté à la température de vieillissement. Les réactifs sont introduits à la pipette en solution molaire toujours dans le même ordre : M_tX_n puis l'alcoyl aluminium. Une fois le temps de vieillissement accompli, le réacteur est porté à la température de polymérisation (durée : 15 minutes).

Le monomère est alors introduit en solution 1/1 (n'ayant pu mettre au point un système simple permettant d'introduire le monomère à la température du réacteur sans entraîner de condensation d'humidité, nous avons toujours introduit le monomère à température ambiante, mais en le faisant couler sur les parois du réacteur afin qu'il se refroidisse avant d'atteindre l'amorceur).

Le temps de polymérisation étant écoulé, on introduit un volume de méthanol double du volume de la solution et on maintient l'agitation pendant 5 minutes. On arrête la circulation d'azote. La solution est filtrée sur fritté n° 4, le polymère lavé par du méthanol, séché, redissous dans 50 ml de benzène à 20°C ; la solution filtrée sur fritté n° 4, reprécipitée dans 80 ml de méthanol, filtrée sur fritté n° 4, lavée au méthanol. Le polymère est séché sous vide à 45°C pendant 24 heures.

D - Viscosités intrinsèques

Elles ont été déterminées à partir de mesures faites à l'aide d'un tube d'Oswald sur des solutions toluèniques à 25,00 $\pm$ 0,05°C. Une étude préalable a montré que la valeur trouvée pour la viscosité intrinsèque était la même que l'on utilise le benzène ou le toluène.

Par définition, nous avons :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} (\eta_r) = \lim_{c \to 0} \frac{t - t_o}{t_o c}$$

donc, $$\frac{\Delta \eta r}{\eta r} \leqslant \frac{\Delta (t - t_o)}{t - t_o} + \frac{\Delta t_o}{t_o} + \frac{\Delta c}{c} \leqslant 1{,}2\ \%$$

et $$\frac{\Delta [\eta]}{[\eta]} \leqslant 2{,}5\ \%$$

En pratique, il faut tenir compte de l'incertitude sur la hauteur du capillaire car une variation très faible de cette hauteur entraîne une modification notable des résultats trouvés. Avec le matériel dont nous disposons, on peut admettre que $\frac{\Delta h}{h} < 2\ \%$,

et donc $$\frac{\Delta [\eta]}{[\eta]} < 5\ \%$$

Bibliographie

1 Th. L. Yarboro, C. Karr Jr., P.A. Ester, J. Chem. Eng. Data, (1961), 6, 421.

2 Weinstein et Colonge, Bull. Soc. Chim. France, (1952), p 462.

3 Grignard, t 17, p 835.

4 Organic functional group preparation by Stanley et Sandler, tome 12, p 4.

5 P. Evrard, Thèse, Rouen, (1968).

Conclusion

Les synthèses que nous avons réalisées nous ont permis d'isoler pour la première fois le pentaméthyl-3,4,5,6,7 indène dont l'étude du comportement en polymérisation cationique, dans un stade ultérieur, pourrait se révéler très intéressante.

En effet, le groupement méthyle en 3 empêche pratiquement la polymérisation comme cela a été montré par Maréchal pour le méthyl-3 indène ; de plus, les protons aromatiques ayant tous été remplacés par des groupements méthyles, les sites de transfert potentiels qu'ils représentaient sont éliminés. Aussi ce monomère, dont la grande réactivité vis à vis des amorceurs cationiques a été montrée par Maréchal au moyen de calculs de chimie quantique, réunit toutes les conditions qui facilitent la mise en évidence et peut-être même le dosage des formes actives et notamment des carbocations susceptibles de se former.

La synthèse de l'indène que nous avons réalisée au laboratoire puis en demi-grand nous a permis d'obtenir de grandes quantités d'un indène de pureté très élevée et reproductible.

Nous avons également préparé du diméthyl-1,1 indène et du diméthyl-2,3 indène en quantité suffisante pour étudier le comportement en polymérisation cationique de ces deux monomères

L'étude du comportement du diméthyl-2,3 indène en présence d'un amorceur cationique a confirmé partiellement la difficulté qu'éprouve ce monomère à s'homopolymériser en raison notamment de l'encombrement stérique au voisinage de la double liaison indénique. Ceci est en accord avec l'examen des modèles moléculaires.

L'étude du comportement du diméthyl-1,1 indène dans les mêmes conditions a confirmé les mauvais résultats que nous avons obtenus avec ce monomère en polymérisation cationique. Elle nous a permis de mettre en évidence sa transformation partielle en diméthyl-2,3 indène par une transformation anionotropique. Cependant, elle ne nous a pas fourni de raison vraiment convaincante qui permette de justifier les mauvais résultats obtenus lors de sa polymérisation. Ce problème ne constituant pas le sujet principal de notre étude, nous n'avons fait que l'aborder. Nous pensons cependant qu'une étude plus complète de cette question mériterait d'être entreprise car les équilibres monomère-amorceur que nous avons observés et qui n'ont été à ce jour que très rarement mis en évidence, devraient permettre de mieux connaître le comportement d'un monomère vinylique substitué vis à vis d'un amorceur de polymérisation cationique.

Nous avons polymérisé l'indène et l'α méthyl styrène avec un grand nombre d'amorceurs du type Ziegler-Natta. La température et le solvant que nous avons choisis sont courants en polymérisation cationique mais ne se rencontrent qu'exceptionnellement dans le cas de polymérisations amorcées par des systèmes de Ziegler-Natta. Cependant, les résultats que nous avons obtenus (rendement et viscosité intrinsèque) présentent de grandes analogies avec les résultats que nous avons trouvés dans la littérature. Notamment, alors que les systèmes faisant intervenir le triéthylaluminium ou le triisobutylaluminium donnent pour le rendement et la viscosité intrinsèque des polymères obtenus des courbes à maximum en fonction du rapport Al/Mt , les systèmes contenant du diéthylchlor aluminium se montrent peu sensibles à une variation du rapport Al/Mt.

Les conditions pour lesquelles nous avons obtenu les meilleurs résultats (-65°C dans le chlorure de méthylène) ; le rendement maximum obtenu pour l'indène après seulement quelques minutes de polymérisation ; l'inhibition pratiquement totale par des traces d'impuretés basiques, alors que des traces d'impuretés acides ne modifient que faiblement les résultats obtenus ; cette somme d'arguments simultanés nous laisse penser que le mécanisme est de type cationique. Ceci est confirmé par la valeur des rapports de réactivité du couple indène-styrène qui sont les mêmes que ceux obtenus lorsque l'amorçage est fait par un acide de Lewis.

Les viscosités intrinsèques que nous avons obtenues montrent que les masses molaires des polyindènes sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues cationiquement. Par contre, les masses molaires des poly (α méthyl styrène) obtenues sont très supérieures à toutes celles que nous avons pu trouver dans la littérature.

Les amorceurs obtenus à partir du chlorure de t-butyle ne sont pas des amorceurs de Ziegler-Natta. Néanmoins, ils montrent comment un alcoyl aluminium peut contribuer à donner un amorceur cationique : en réduisant une quantité même minime de chlorure de t-butyle, les alcoyl aluminiums que nous avons utilisés ont libéré le carbocation t-butyle en quantité suffisante pour amorcer la polymérisation de l'indène. Les viscosités intrinsèques obtenues avec ces amorceurs sont parmi les plus fortes que nous ayons observées.

Nous avons ainsi répondu au premier objectif que nous nous étions fixé : ces systèmes sont susceptibles d'amorcer la polymérisation de l'indène, et le mécanisme de la polymérisation présente des analogies avec un mécanisme cationique.

Il nous restait alors à déterminer si les polymères ainsi obtenus ont des propriétés particulières. Nous nous sommes limités à des études de stéréorégularité et de cristallinité.

Si nous n'avons pu obtenir avec les polyindènes étudiés que peu de résultats tangibles, ceux obtenus avec les poly (α méthyl styrène) présentent un grand intérêt.

La spectrographie de résonance magnétique nucléaire s'est révélée, pour l'étude de la stéréorégularité des chaînes de polymère, particulièrement intéressante. Les poly (α méthyl styrènes) que nous avons obtenus avec le système d'amorceur $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ sont syndiotactiques pour au moins 75 %. Les plus stéréoréguliers (syndiotactiques à 85 %) sont obtenus pour le rapport Al/Ti = 1. Les facteurs susceptibles d'influencer ce système, et dont nous avons étudié l'incidence n'ont pas entraîné de variations de la stéréorégularité supérieure à 10 %.

Les études de dichroïsme infra rouge et de diffraction de rayons X menées sur certains échantillons de poly (α méthyl styrène) que nous avions traités ont montré qu'ils étaient partiellement cristallins et orientés. Les noyaux benzéniques doivent se situer à peu près perpendiculairement à la direction d'étirement des chaînes ce qui est conforme aux modèles moléculaires réalisés. Il ne fait pas de doute qu'avec un matériel de traitement des polymères moins rudimentaire que celui dont nous disposions, on obtienne de bien meilleurs résultats.

L'étude de ces polymères en chromatographie sur gel perméable a confirmé que les formes qui amorcent la polymérisation varient pour un même système avec le temps, la température du vieillissement et le rapport Al/Mt. Pour aucun des systèmes étudiés, nous ne nous sommes trouvés en présence d'une seule forme amorçante.